

Berichte
aus dem
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
an der
Christian-Albrechts Universität zu Kiel
Nr. 247

DOI 10.3289/IFM_BER_247

**Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe: Austauschprozesse
zwischen Atmosphäre und Meerwasser**

**Volatile halogenated hydrocarbons: Exchange processes
between atmosphere and seawater**

Joachim Kuß

Februar 1994

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch

Institut für Meereskunde
Abt. Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20
D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

Inhaltsverzeichnis

Liste der Abbildungen	V
Liste der Tabellen	VIII
Liste der verwendeten Abkürzungen	X
1 Einleitung	1
1.1 Anthropogene und biogene LHKW	2
1.2 Auswirkungen auf die Umwelt	4
1.3 Abbau von LHKW in der Umwelt	6
1.4 Meereschemische Untersuchungen anhand von anthropogenen LHKW	6
1.5 Hydrographie der Ostsee	7
1.6 Hydrographie der Nordsee	8
1.7 Die Meere als Quelle und Senke von LHKW	9
1.8 Zielsetzung	10
2 Material und Methoden	12
2.1 Liste der Materialien und Geräte	12
2.2 Reinigung der Geräte und Materialien	16

2.3	Probennahme	18
2.3.1	Logistik und Begleitparameter	18
2.3.2	Wasserschöpfer	19
2.3.3	Kieler Pumpsystem	21
2.4	Analyse von Meerwasser auf organische Spurensubstanzen	22
2.4.1	Gasförmig-flüssig-Extraktion von LHKW aus Meerwasser: Apparatur und Methode	27
2.4.2	Blindwerte	30
2.4.3	Entgasungseffizienz	32
2.4.4	Adsorptionseffizienz der Adsorbensröhrchen	34
2.5	Die gaschromatographische Trennung von Spurensubstanzen	35
2.5.1	Desorption der beladenen Adsorbensröhrchen und gaschromatogra- phische Trennung der LHKW	36
2.5.2	Elutionsreihenfolge der LHKW von zwei Säulensystemen	39
2.6	Der Elektronen-Einfang-Detektor	42
2.6.1	Identifizierung der ECD-Signale in den Meerwasserproben	46
2.7	Standardzugabe und Kalibrierung	47

2.8	Kalibrierung	51
2.8.1	Definition der theoretischen Nachweisgrenze der LHKW	52
2.8.2	Reproduzierbarkeit der Probenchromatogramme	55
2.8.3	Fehlerbetrachtung	56
3	Ergebnisse und Diskussion	59
3.1	Seereise durch Ost- und Nordsee im Frühjahr 1991	59
3.1.1	Gaschromatogramme von Proben aus ausgewählten Meeresgebieten	60
3.1.2	Vergleich der Meeresgebiete anhand mittlerer LHKW-Konzentrationen	63
3.1.3	Proben aus 7 m Wassertiefe mit dem Kieler Pumpsystem	67
3.1.4	LHKW in den Tiefenproben aus Nord- und Ostsee	75
3.2	Alkor 20 - Seereise im September '91	88
3.2.1	Wassermassenidentifizierung	90
3.2.2	Untersuchungen der Wassersäule	93
3.3	Westliche Ostsee und Gotlandtief im Juli 1992	98
3.3.1	Oberflächenproben aus der Beltsee	99

3.3.2	Vertikale Verteilung von LHKW in der Ostsee	103
3.4	Vergleichende Darstellung der drei Expeditionen	113
4	Austausch von LHKW zwischen Meer und Atmosphäre	117
4.1	Stoffaustausch zwischen flüssiger Phase und Gasphase	117
4.2	Modellierung der Austauschphänomene Meer-Atmosphäre	118
4.2.1	Die Bedeutung der Wellen für Austauschprozesse	119
4.2.2	Synthese verschiedener Modelle mit Laborversuchen und Umwelt- experimenten	120
4.3	Nettoflüsse und Bilanzen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe über die Meer-Atmosphäre Grenzfläche von Nord- und Ostsee	127
4.3.1	Variabilität der Nettoflüsse vom 17.9. bis 26.9.1991	127
4.3.2	Nord- und Ostsee als Quelle und Senke von LHKW	129
4.3.3	Teilbilanz der LHKW-Nettoflüsse über die Grenzfläche Meer-Atmo- sphäre von Nord- und Ostsee	133
5	Zusammenfassung	136
6	Literatur	138
7	Anhang	145

Abstract

The volatile halogenated hydrocarbons (VOHCs) were determined in seawater using a gas-tight apparatus consisting of close-open-close (COC) sampling bottles that could be connected directly to the purge and trap section. Filtered and heated seawater samples were extracted with ultrapure helium, the VOHCs were trapped on tenax adsorbent tubes. After thermal desorption and cryofocussing the VOHCs were analyzed by high resolution gaschromatography and electron capture detection technique developed and optimized in this study.

The seawater samples were collected from different depth with the "Kiel pumping system" or COC sampling bottles in the Baltic Sea and the North Sea during spring and summer 1991 and 1992, respectively, to get insight into seasonal and regional variabilities of VOHCs in the marine environment. Biological, meteorological and oceanographic parameters were used to interpret the VOHC data. The correlation of VOHC concentrations with salinity data from the North Sea in spring time suggests a mainly open sea source (biogenic) for tribromomethane, a mixed freshwater and open sea source for dibromochloromethane, and a mainly freshwater source of bromodichloromethane. Riverine input of anthropogenic VOHC is revealed by significant correlations with salinity, temperature and nutrient concentrations. The river Elbe acts as a strong source of numerous anthropogenic VOHC for the German Bight. Depth profiles show differences for individual VOHC. E.g., tribromomethane concentrations decrease from maximum values in the surface layer to greater depth. The more stable anthropogenic tetrachloroethene and 1,2,3-trichlorobenzene concentration showed no significant variation with depth. The air-sea-exchange of 6 selected VOHC (trichloroethene, tetrachloroethene, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane, 1,2-dibromoethane) were calculated using the model of Liss and Merlivat after adapting Henry's law constants and the Schmidt numbers to prevailing sample temperature. The accuracy of the model-derived VOHC fluxes is estimated to be better than 50-100 %. The North Sea and the Baltic Sea were shown to be strong sources both of mainly biogenic VOHC (dibromochloromethane, tribromomethane), and anthropogenic VOHC (trichloroethene, tetrachloroethene) whereas source terms for dichlorobromomethane and 1,2-dibromoethane were generally weaker in these regions. Partially, the sea was found to be a weak sink for 1,2-dibromoethane. To balance the amount of released and absorbed VOHCs during spring and summer, the investigated areas of the North Sea and the Baltic Sea were divided into 4 sub-regions (central and south eastern North Sea, south western and south eastern Baltic Sea). E.g., the calculated netflux for tribromomethane during spring and summer in the North Sea and during summer in the Baltic Sea was about $1 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, leading to a release of ca. 300 t tribromomethane in spring and summer in the central North Sea. In the south eastern Baltic, a release of 800 t of tribromomethane during summer after high primary productivity was calculated. Concomittantly, a maximum release of more then 100 t of 1,2-dibromoethane presumably of biogenic origin was calculated for this area and season. During spring (central North Sea) and spring and summer (south eastern and south western Baltic) the release of trichloroethene increased to 150 t. The emission of trichloroethene during summer in the central North Sea was about 70 t. The tetrachloroethene flux in the Baltic Sea and in the North Sea during spring was $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, which is about 50 % of the summer values. The release of tetrachloroethene in the North Sea (summer) and in the south eastern Baltic Sea (spring and summer) was about 40 t.

Liste der Abbildungen

- Abb. 1: Strukturformeln ausgewählter Vertreter aus der Gruppe der LHKW 1
- Abb. 2: Close-Open-Close Wasserschöpfer 20
- Abb. 3: Entgasungsanlage mit Wasserschöpfer und Adsorbensröhrchen 30
- Abb. 4: Chromatogramm einer Blindmessung 31
- Abb. 5: Herstellung von entgastem Reinstwasser und Abfüllen unter Schutzgas-atmosphäre 31
- Abb. 6: Entgasung bei Raumtemperatur und unter Erwärmung der Probe 32
- Abb. 7: Entgasungseffizienzen (%) verschiedener Entgasungsmethoden 34
- Abb. 8: Der automatische Desorber und der Gaschromatograph mit Detektionssystem 37
- Abb. 9: Vergleich zweier Säulensysteme anhand ausgewählter Substanzen 42
- Abb. 10: Schema des Elektronen-Einfang-Detektors 44
- Abb. 11: Reaktionsmechanismen in der Detektorzelle eines ECD 45
- Abb. 13: Identifizierung des Dibrommethan Signals mit der Methode der Standardzugabe 50
- Abb. 14: Signal an der Nachweisgrenze 53
- Abb. 15: Die Nachweisgrenze der Methode mit Mischstandards praktisch bestimmt 55
- Abb. 16: Karte der Pobennahmen während der Seereise Alkor 17 59
- Abb. 17: Gaschromatogramme verschiedener Meeresgebiete 61
- Abb. 18: Meeresgebiete, für die mittlere Oberflächenkonzentrationen von LHKW berechnet wurden 63
- Abb. 19: Gemittelte Konzentrationen von C_1 - und C_2 -LHKW aus der durchmischten Oberflächenschicht 65
- Abb. 20: Gemittelte Konzentrationen von Chlorbenzenen und Hexachlorbutadien aus der durchmischten Oberfläche 66
- Abb. 21: Darstellung der Oberflächenwasserproben im Temperatur-Salzge-

halts-Diagramm 67

Abb. 22: Nährstoffe, pH-Wert und Chlorophyll 68

Abb. 23: Trihalomethan-, halogenierte Ethan- und Ethenkonzentrationen in den KPS-Proben 69

Abb. 24: Chlorierte Benzene und Hexachlorbutadien in den KPS-Proben 71

Abb. 25: Übersichtskarte über die Proben von der zentralen Nordsee bis in die Elbe 72

Abb. 26: Salzgehalts-Konzentrationsdiagramme von Oberflächenproben aus dem Elbmündungsbereich 73

Abb. 27: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Nördliche Nordsee 75

Abb. 28: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Norwegische Rinne 77

Abb. 29: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Gotlandtief 80

Abb. 30: LHKW und Nährstoffe in der Wassersäule des Gotlandtiefs 81

Abb. 31: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station im Finnischen Meerbusen 83

Abb. 32: TS-Diagramm der Ostsee-Proben eingebettet in die TS-Profile der Stationen 85

Abb. 33: Konzentrationen von Tetrachlorethen, Tribrommethan und 1,2,4-Trichlorbenzen aus verschiedenen Regionen und Wassertiefen der Ostsee 86

Abb. 34: Karte der Wasserprobennahmen Seereise alkor 20 88

Abb. 35: Oberflächenproben Alkor 20 im TS-Diagramm 90

Abb. 36: Konzentrationsunterschiede von LHKW zwischen den verschiedenen TS-Bereichen 91

Abb. 37: Temperatur-Salzgehalts-Profil I 94

Abb. 38: Temperatur-Salzgehalts-Profil II 96

Abb. 39: Orte der Wasserprobennahmen 98

Abb. 40: Karte der Oberflächenproben aus der Beltsee 99

Abb. 41: Einteilung der Oberflächenproben anhand ihrer TS-Daten 100

Abb. 42: Oberflächenschnitt entlang der Küste von Schleswig-Holstein: Nährstoffe und partikuläres Material 101

Abb. 43: Oberflächenschnitt entlang der Küste von Schleswig-Holstein:

LHKW-Konzentrationen 102

- Abb. 44: TS-Profil in der Flensburger Förde 104
- Abb. 45: TS-Profil in der Eckernförder Bucht 106
- Abb. 46: TS-Profil in der Kieler Bucht 108
- Abb. 47: TS-Profil im Fehmarn Belt 110
- Abb. 48: TS-Profil der Station Gotland Tief 112
- Abb. 49: Regionale und saisonale Unterschiede der Konzentrationen von LHKW in der Ostsee und der Nordsee 115
- Abb. 50: Darstellung der Grenzflächen zwischen durchmischter Atmosphäre und durchmischem Meer nach Liss und Slater (1974) 118
- Abb. 51: Zusammenhang zwischen totaler Transfargeschwindigkeit und der Windgeschwindigkeit für Kohlendioxid (nach Liss und Merlivat 1986) 122
- Abb. 52: Tagesmittelwerte der Flüsse vom 17.9. bis 26.9. 1991 während der Seereise Alkor 20 128
- Abb. 53: Nettoflüsse in ausgewählten Seegebieten von Nord- und Ostsee im Frühjahr und im Sommer 131
- Abb. 54: Angenommenen Gültigkeitsbereiche der gemessenen Konzentrationen 133
- Abb. 55: Flüsse ($\text{ng/m}^2\cdot\text{h}$) und bilanzierte Stoffmengen (t) 134

Liste der Tabellen

- Tab. 1: Vergleich einer COC-Wasserschöpferprobe mit einer Probe aus dem KPS 22
- Tab. 2: Entgasungsmethoden zur Bestimmung von LHKW in verschiedenen Medien 25
- Tab. 3: Vergleich von gepackten Säulen und Kapillarsäulen in der Gaschromatographie 35
- Tab. 4: Elutionsreihenfolgen der LHKW auf der Kapillarsäulenkombination und die Zuordnung der Signale 40
- Tab. 5: Parameter des ECD im Constant Current - Modus 46

- Tab. 6: Zuordnung der LHKW zu den ECD Signalen 61
- Tab. 7: Theoretische Nachweisgrenzen der LHKW 54
- Tab. 8: Reproduzierbarkeit der Signalflächen der LHKW 56
- Tab. 9: Vergleich zwischen den mittleren gemessenen Konzentrationen mit Angabe der Variabilität und den berechneten Fehlern 57
- Tab. 10: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station Nördliche Nordsee 76
- Tab. 11: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station Norwegische Rinne 78
- Tab. 12: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen des Finnischen Meerbusens 84
- Tab. 13: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station 54°28'N 4°N02'E 95
- Tab. 14: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station 55°11'N 1°09'E 97
- Tab. 15: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Flensburger Förde 105
- Tab. 16: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Eckernförder Bucht 107
- Tab. 17: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Kieler Bucht 109
- Tab. 18: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Fehmarn Belt 111
- Tab. 19: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Gotlandtief 113
- Tab. 20: Vergleich der experimentell bestimmten Schmidtzahl mit der angenäherten Schmidtzahl für einatomige Gase 123
- Tab. 21: Molmassen und dimensionslose Henry-Konstanten (25°C) einiger LHKW 125
- Tab. 22: Austauschbestimmende Größen und Vergleich von berechnetem und beobachtetem Nettofluß von Tribrommethan 129
- Tab. 23: Flächen der Meeresgebiete 133

Liste der verwendeten Abkürzungen

BDCM	Bromdichlormethan
CB	Chemically Bonded
5 CB - 19 CB	Verwendete Kapillarsäulenkombination
COC	Close-Open-Close Wasserschöpfer
CTD	Conductivity Temperature Depth (- Sonde)
DBCM	Dibromchlormethan
1,2-DBE	1,2-Dibromethan
1,2-DB	1,2-Dichlorbenzen
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
ECD	Electronen-Einfang-Detektor
GC	Gaschromatograph/Gaschromatographie
HCBu	Hexachlorbutadien
ID	Innendurchmesser
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
NG	Nachweisgrenze
PER	Tetrachlorethen
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff
PON	Partikulärer organischer Stickstoff
psu	practical salinity units
SPM	Suspendiertes partikuläres Material
STDABW	Standardabweichung
1,2,3-TB	1,2,3-Trichlorbenzen
1,2,4-TB	1,2,4-Trichlorbenzen
TBM	Tribrommethan
TCE	Trichlorethen
1,1,2-TCE	1,1,2-Trichlorethan
TPN	Total-Plastik-Nansen-Wasserschöpfer
TS	Temperatur-Salzgehalt
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WCOT	Wall Coated Open Tubular

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit behandelte Stoffgruppe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) umfaßt chlorierte, bromierte und iodierte Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen und chlorierte Benzene mit bis zu drei Chloratomen. Die Strukturformeln von fünf Vertretern (Abb. 1) zeigen die Vielfältigkeit innerhalb der Substanzgruppe der LHKW. Entsprechend unterschiedlich sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der LHKW. Die reinen Substanzen sind unter Normalbedingungen

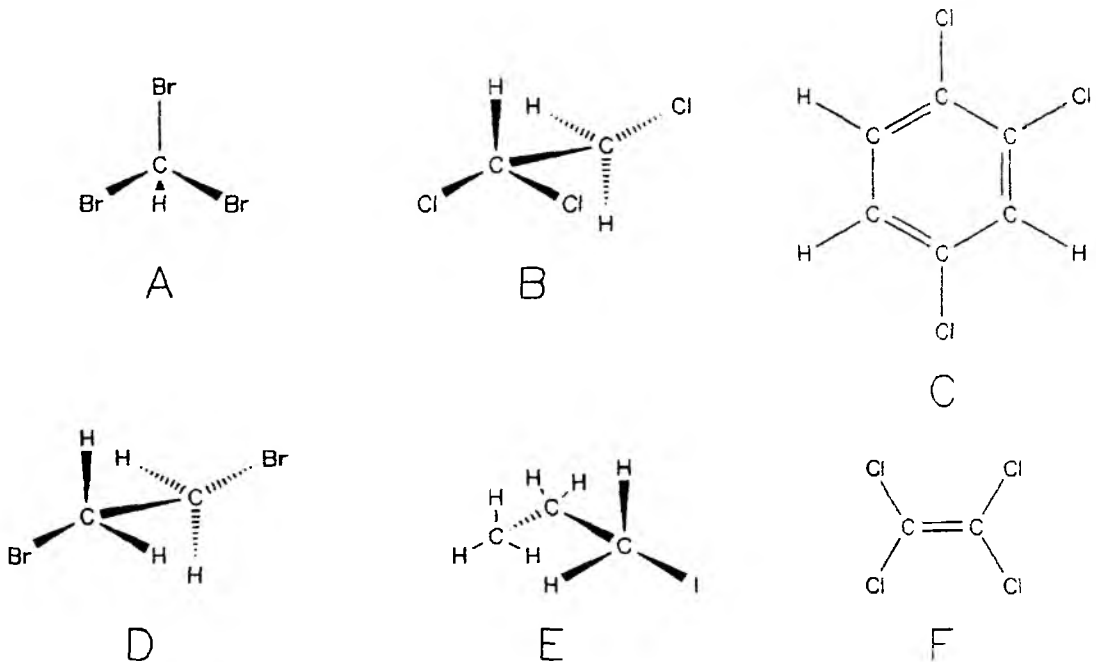


Abb. 1: Strukturformeln ausgewählter Vertreter aus der Gruppe der LHKW - (A) Tribrommethan, (B) 1,1,2-Trichlorethan, (C) 1,2,4-Trichlorbenzen, (D) 1,2-Dibromethan, (E) 1-Iodpropan und (F) Tetrachlorethen

im allgemeinen Flüssigkeiten mit Siedepunkten zwischen -24°C (Chlormethan) und 215°C (Hexachlorbutadien); 1,4-Dichlorbenzen, 1,2,3- und 1,3,5-Trichlorbenzen sind unter diesen Bedingungen Feststoffe (Weast und Astle, 1981). Aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkungen besitzen die LHKW einen hohen Dampfdruck und

werden schnell in der Umwelt verteilt. Im wäßrigen oxischen Medium werden für Brommethan 7 Tage bis 4 Wochen und für 1,2,4-Trichlorbenzen 4 Wochen bis 12 Monate als Halbwertszeiten angegeben (Howard et al., 1991). Damit zählen sie zu den langsam abbaubaren bis resistenten organischen Verbindungen.

Im Jahr 1965 wurde erstmalig von Messungen "halogenhaltiger Gase" in der Umwelt berichtet, ohne diese näher zu charakterisieren (Duce et al.). Lovelock et al. (1973) erkannten diese halogenhaltigen Gase als LHKW. Sie hatten die Erfäßbarkeit von Halogenkohlenwasserstoffen mit einem neuen Nachweisverfahren (Elektronen-Einfang-Detektor) deutlich verbessert. Von diesem Zeitpunkt an wurde das Vorkommen der großen Zahl halogener Kohlenwasserstoffe in der Umwelt immer deutlicher.

1.1 Anthropogene und biogene LHKW

LHKW werden für zahlreiche Anwendungsbereiche gezielt im industriellen Maßstab synthetisiert (Gerhartz et al., 1986). Sie finden als nicht entflammare Lösungsmittel Verwendung, auch werden sie als Ausgangsprodukte für zahlreiche Synthesen hergestellt. Zu den verbreitet angewendeten Lösungsmitteln gehören Trichlorethen und Tetrachlorethen. Trichlorethen wird zur Dampfphasenentfettung in der Metallindustrie und als Reinigungsmittel in der Textilindustrie verwendet. In der Anwendung wird es verstärkt durch 1,1,1-Trichlorethan verdrängt. Tetrachlorethen wird als Ergänzung zu Trichlorethen ebenfalls in der Metallentfettung, besonders in der Aluminiumverarbeitung eingesetzt. Der größte Teil der Tetrachlorethenproduktion wird in der Trockenreinigung von Textilien eingesetzt. Chlorierte Benzene werden industriell durch Flüssigphasenchlorierung von Benzen mit Chlor hergestellt; über die Temperatur, die Mengenverhältnisse der Edukte und verschiedene Katalysatoren wird die Produktzusammensetzung gesteuert. 1,2-Dichlorbenzen spielt als Zwischenprodukt in der Farbstoffindustrie und als Lösungsmittel eine Rolle. 1,2,4-Trichlorbenzen wird als Isolations- und Kühlflüssigkeit eingesetzt, als Farbträger in der Textilindustrie und als Zwischenprodukt in der Pestizidsynthese. 1,2,3-Trichlorbenzen wird nicht gezielt hergestellt. Es fällt als Nebenprodukt bei der 1,2,4-Trichlorbenzen-Herstellung an. 1,3,5-Trichlorbenzen ist das reaktivste Trichlorbenzen-Isomer und fällt nur in geringen Mengen an.

LHKW werden auch unbeabsichtigt bei industriellen Prozessen gebildet. Zum Beispiel

entstehen Trihalomethane bei der Chlorung von Wasser, welches organisches Material enthält. Die Entstehung gemischter Brom/Chlor-Trihalomethane wird auf die Reaktion von Chlor mit im Wasser vorhandenen Bromidionen und nachfolgender Haloformreaktion mit Huminstoffen zurückgeführt (Pätzold et al., 1989; Fogelqvist und Krysell, 1991). Bei der Wasserchlorung von Meerwasser als Kühlwasser für Kraftwerke entstehen neben Trichlormethan die bromierten LHKW, Bromdichlor-, Dibromchlor- und Tribrommethan (Fogelqvist und Krysell, 1991). In der Zellstoffindustrie entstehen diese Trihalomethane während der Papierbleiche mit chlorhaltigen Chemikalien (Pätzold et al., 1989) und im Trinkwasser nach der Desinfektion mit Chlor (Bauer, 1981).

Für die im Meer und der Atmosphäre gefundenen LHKW wurden neben industriellen auch natürliche Quellen aufgezeigt (z.B. für Tetrachlormethan und Iodmethan, Lovelock, 1973). Die natürlichen Quellen der LHKW sind chemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit halogenhaltigen reaktiven Spezies in der Atmosphäre (Lovelock et al., 1973), Wald- und Grasbrände, die biologische Produktion durch Algen (Lovelock et al., 1973), die Fermentation durch Mikroorganismen (O'Keefe zitiert in Lovelock, 1975) und ionische Halogenaustauschreaktionen aus biogenen LHKW im Meerwasser (Lovelock 1975; Class und Ballschmiter, 1987).

Es ist bekannt, daß einige iod- und bromorganische Verbindungen in Organismen gebildet werden. Von Shaw (1962) wurde ein möglicher Mechanismus zur Iodierung von Tyrosin über elementares Iod und Hypoiodsäure über eine Iodid-Oxidase-Reaktion in Braunalgen (*Laminaria digitata*) beschrieben. Lovelock (1973) vermutete, daß diese Algen das ebenfalls von ihm im Meerwasser nachgewiesene Iodmethan produzieren. Auch wurde in den 70iger Jahren eine Reihe von bromierten Phenol- und Hydrochinonderivaten in verschiedenen Algenarten nachgewiesen (Fenical, 1981). Es konnte sogar die Produktion eines antibiotisch wirkenden Chlorphenols (Phenyl-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-methan) durch die Blaugrünalge *Anacystis marina* nachgewiesen werden. Die gesteigerten Überlebenschancen der Alge in Mündungsgebieten wurden zum Teil auf diese Verbindung zurückgeführt (Fenical, 1981).

Chlormethan konnte in der Umwelt in so hoher Konzentration nachgewiesen werden, daß neben anthropogenen auch biogene Quellen existieren mußten. Die Hauptquelle von Chlormethan liegt in marinen Lebensgemeinschaften von Algen und kann direkt biogen sein, oder neben Brommethan auch aus Iodmethan über einen Halogenaustausch

mit Bromid- und Chloridionen des Meerwassers entstanden sein (Lovelock, 1975). Auch für weitere Halogenkohlenwasserstoffe wurden die Algen als natürliche Quellen erkannt:

- Tetrachlormethan, Bildung durch atmosphärenchemische Reaktionen (Lovelock, 1973)
- Tribrommethan, Algen (Dyrssen und Fogelqvist, 1981)
- Trichlormethan, ozeanische Quelle (Khalil et al., 1983)
- Trichlormethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan, Halogenaustauschreaktion aus biogenem Tribrommethan; Diiodmethan und Chloriodmethan aus biogenem Diiodmethan über Chlor-Iod-Austausch (Class und Ballschmiter, 1987, 1988)
- 2-Iodpropan, 1-Iodpropan, 1-Iodbutan und 2-Iodbutan, Produktion im wesentlichen durch planktonische Organismen (Klick und Abrahamsson, 1992).

Fenical (1981) gibt eine Übersicht über biogen produzierte LHKW, die in der Makroalge *Asparagopsis spp.* nachgewiesen wurden: Tribrommethan, Dibrommethan, Dibromchlormethan, Tetrabrommethan, Dibromiodmethan, Chloriodmethan, Bromdichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlormethan und Iodmethan. Von Wever et al. (1987) wurde die vanadiumhaltige Bromperoxidase in Makroalgen beschrieben. Die Ursachen für die Produktion von Halogen-Kohlenstoff-Verbindungen durch Organismen sind ungeklärt. Es wurde vermutet, daß sich Makroalgen mit Halogenkohlenwasserstoffen vor Fraß durch Mikroorganismen schützen (Wever et al., 1987, Fogelqvist und Krysell, 1991).

1.2 Auswirkungen auf die Umwelt

Industriell produzierte LHKW werden seit Jahrzehnten in Grundwasser, Boden, Atmosphäre und Flüsse eingeleitet. Aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften können sie Schäden in der belebten und unbelebten Natur verursachen. Gelangen die LHKW über die Troposphäre in die Stratosphäre, wird durch entstehende Chloratome eine katalytische Zersetzung von Ozonmolekülen eingeleitet (Molina und Rowland, 1974). So findet eine Reduzierung der das Leben auf der Erde schützenden stratosphärischen Ozonschicht statt. Die Absorptionsbanden von Chlorkohlenstoffverbindungen erstrecken sich über einen weiten Bereich des Infrarotspektrums (Hesse et al., 1984). Damit können die LHKW direkt in den Klimahaushalt der Erde eingreifen (Noy et al., 1987). Aufgrund ihres etwa 100-1000fach größeren Absorptionsquerschnittes ist ihre Bedeutung vergleichbar mit der des klassischen Treibhausgases Kohlendioxid

(Crutzen, 1990). Die LHKW und ihre natürlich entstandenen Abbauprodukte zeigen nachteilige Wirkungen auf Lebewesen (Broermann, 1988). Die Photooxidation dieser Stoffe in der Atmosphäre führt zu phytotoxischen Produkten, die z.B. zu Schädigungen der Wälder führen können (Frank et al., 1991). Es findet eine Akkumulation von persistenten Halogenkohlenwasserstoffen über die Nahrungskette statt. Von Boon et al. (1989) wurde für ein persistentes Chlorbiphenyl-Kongener eine Anreicherung über drei trophische Ebenen (Wurm - *Nereis diversicolor*; Plattfische - *Pleuronectes platessa* und *Solea solea*; Seehund - *Phoca vitulina*) nachgewiesen. Für LHKW ist ein analoges Verhalten bisher nicht gezeigt worden, was aber, im besonderen für die chlorierten Benzene mit bestimmten Substitutionsmustern, erwartet werden kann.

Einige aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe sind besonders humantoxisch. Dazu gehören Chlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorbenzen und 1,4-Dichlorbenzen. Die ungesättigten Verbindungen 1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen sind weniger human-toxisch (Wellhörner, 1990; Wirth und Gloxhuber, 1985; Kaiser, 1990). Toxische Wirkungen treten erst nach einer metabolischen Umformung zu besonders reaktiven Spezies wie Epoxide und Radikale auf (Buhler, 1988; Broermann, 1988). Die biotische Umwandlung von Fremdstoffen in einer Zelle läuft in der Regel als oxidativer Prozeß ab. Der Fremdstoff soll dabei in eine besser wasserlösliche Verbindung überführt und ausgeschieden werden. An diesem Prozeß ist ein Enzym der Atmungskette, das Cytochrom-P-450-Monooxygenase, beteiligt. Von dem an das Enzym komplex gebundenen Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) reagiert ein Atom zu Wasser, und das andere dient der Oxidation des Fremdstoffes in der Zelle (Parlar und Angerhöfer, 1991; Larson und Bull, 1989). In einem anderen Mechanismus wird ein Elektron von Cytochrom-P-450 auf ein Chloratom einer direkt an das Enzym gekoppelten Chlor-Kohlenstoff-Verbindung übertragen. Dies führt zu Radikalen hoher Reaktivität und zu Reaktionen mit den umgebenden Eiweißen (Broermann, 1988).

Unter methanogenen Bedingungen kann ein mikrobieller Abbau von Tri- und Tetrachlorethen zu Ethen stattfinden (Freedman und Gossett, 1989). Auch die Biotransformation von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlormethan und Tetrachlormethan kann durch Bakterien unter anaeroben Bedingungen bewerkstelligt werden (Gälli und McCarty, 1989).

1.3 Abbau von LHKW in der Umwelt

Der abiotische Abbau von LHKW findet im wesentlichen durch photochemische Prozesse statt. Abbaureaktionen in der Atmosphäre und in der Hydrosphäre laufen nach unterschiedlichen Mechanismen ab. Somit sind die Abbauzeiten einzelner LHKW in den Kompartimenten unterschiedlich (Howard, 1991). In der Atmosphäre finden oxidative Prozesse durch photochemisch entstandene aktive Sauerstoffspezies statt. Die bestimmenden Oxidantien sind OH-Radikale (Noy et al., 1987) und Ozon-Moleküle (Chameides, 1980). In der weniger belasteten arktischen Atmosphäre zu Beginn des arktischen Sommers reduziert biogenes Tribrommethan troposphärisches Ozon (Barrie et al., 1988). Meerwasser besitzt eine gewisse Durchlässigkeit nur für Licht mit Wellenlängen größer 300 nm. Hier erfolgt die Bildung reaktiver Spezies über eine Photosensibilisierung von lichtabsorbierenden Substanzen. Zum Beispiel gehen allgegenwärtige aromatische Ketone in einen Triplet-Zustand über und sind dann in der Lage, Wasserstoffatome aus Kohlenwasserstoffen zu abstrahieren. Das gebildete Alkylradikal reagiert mit dem Biradikal Sauerstoff. In den Folgereaktionen entstehen OH-Radikale und Hydrogenperoxidradikale (Ehrhardt und Petrick, 1985). Es ist zu erwarten, daß diese Radikale ebenfalls an dem abiotischen Abbau von LHKW beteiligt sind. Im Oberflächenwasser wurde bei Anwesenheit von gelöstem organischen Material auch die photochemische Bildung hydratisierter Elektronen nachgewiesen (Zepp et al., 1987). Die Reduktion von LHKW durch hydratisierte Elektronen könnte im Oberflächenbereich sogar der schnellste Abbaumechanismus für diese Substanzgruppe sein. Als Halbwertszeiten werden von diesen Autoren 1-2 Monate für Trichlormethan, Tetrachlormethan und Iodmethan angegeben.

1.4 Meereschemische Untersuchungen anhand von anthropogenen LHKW

Für meereschemische Untersuchungen sind prinzipiell neben anthropogenen auch biogene LHKW als Tracer geeignet. Tracer sind Substanzen, die aufgrund ihrer Konzentrationsverteilung in der Umwelt die Transportphänomene nachvollziehbar machen, die ihre Verteilung produziert haben. Mit diesen Substanzen werden Informationen über Richtung und Geschwindigkeit der Transportprozesse gewonnen (Roether und Rhein,

1989). Neben diesen Erkenntnissen über Transport- und Verteilungsmechanismen durch konservative Tracer, können mit LHKW auch Informationen über Speicherungs- auch Umwandlungsmechanismen in der Umwelt gewonnen werden. Oft existiert bei natürlichen LHKW keine einfach zu beschreibende Konzentrationsverteilung, so daß keine gut definierten Randbedingungen für Tracer-Studien vorliegen. In meereschemischen Untersuchungen anhand von Tracern wird deshalb bevorzugt auf anthropogene Substanzen zurückgegriffen. Der Eintrag halogenierter Substanzen aus Abwässern der Meerwasserchlorungsanlagen von Kraftwerken in Küstengewässern wurde von Fogelqvist et al. (1982) untersucht. Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan dienten als Oberflächenwasser-Tracer für ozeanographische Untersuchungen zur Tiefenwasserbildung im Weddell- Meer (Krysell, 1992). Die Abgabe von LHKW aus der mit industriellen Abwässern belasteten Elbe in die Atmosphäre und die Nordsee wurde von Dyrssen et al. (1990) beschrieben.

Nord- und Ostsee stehen als europäische Randmeere besonders unter der Belastung industrieller Emissionen. Die unterschiedlichen morphologischen Gegebenheiten der Meeresböden und des Umlandes wirken sich in einer grundsätzlich verschiedenen Hydrographie der beiden Meere aus, was Unterschiede in Bezug auf Herkunft und Verbleib der LHKW erwarten läßt. Auch stellen beide Meere als nährstoffreiche, flache Küstengewässer einen besonders guten Lebensraum für Algen dar. Dies läßt eine hohe biogene Produktion für LHKW in Nord- und Ostsee erwarten. Damit setzt sich der LHKW-Gehalt des Meerwassers aus anthropogenen und biogenen Anteilen zusammen, deren Quellen zu identifizieren sind.

1.5 Hydrographie der Ostsee

Die Ostsee ist ein Randmeer des Atlantischen Ozeans mit einer meridionalen Ausdehnung von mehr als 1500 km und einer longitudinalen Ausdehnung von 650 km. Das große Süßwassereinzugsgebiet umfaßt ca. die vierfache Fläche der Ostsee (Falkenmark, 1986). Das eingebrachte Flußwasser wird als süßes Oberflächenwasser aus der Ostsee durch die durch zahlreiche Inseln verengte Beltsee in die Nordsee abgegeben. Dies führt zu einer Konkurrenz zu einströmendem atlantischem Salzwasser, welche durch die jeweilig herrschenden Winde wesentlich beeinflußt wird. Die Zusammensetzung des

Ostseewassers wird mit der Entfernung von der ozeanisch geprägten Nordsee, über die Übergangsbereiche Skagerrak, Kattegatt und Beltsee im Oberflächenbereich zunehmend durch Flußwasser geprägt.

Die Struktur des Meeresbodens gliedert die Ostsee in einzelne Becken, die durch Schwellen getrennt sind (Voipio, 1981). Über der Darßer Schwelle, die die Beltsee von der Arkonasee trennt, ist das Wasser nur etwa 18 m tief. Der Austausch der Tiefenwässer der Ostsee wird nur durch Zustrom größerer Mengen dichteren atlantischen Wassers möglich. Nur unter länger anhaltenden besonderen meteorologischen Bedingungen tritt dieser Austausch ein. Durch mehrere Tage anhaltende Stürme mit westlicher Richtung kann eine ausreichende Menge ozeanischen Wassers durch die Beltsee, dem ausströmenden salzärmeren Wasser entgegen, in die Ostsee getrieben werden. Sobald die erste Schwelle überwunden ist, fließt das Wasser in die Tiefe des nächsten Beckens, gleitet über den Boden, bis entweder die nächste Schwelle überwunden wird oder der Wasserkörper im Becken zur Ruhe kommt. Dieser Austausch der Tiefenwässer der einzelnen Becken tritt nur ereignisartig, größenordnungsmäßig in Dekaden, auf.

Damit ergibt sich eine meist sehr stabile vertikale Schichtung der Ostsee. Im Sommer und Herbst bildet sich im Oberflächenbereich eine Temperatursprungschicht aus, in den tieferen Bereichen wird die Schichtung das ganze Jahr über im wesentlichen durch den Salzgehaltsgradienten bestimmt. Besonders tiefgehende vertikale Durchmischung (bis etwa 50 m Wassertiefe) tritt im Winter und Frühjahr auf, wenn die sommerliche Temperatursprungschicht weitgehend abgebaut ist.

1.6 Hydrographie der Nordsee

Die Nordsee, eine flache Bucht des Atlantiks mit einem Wattenmeer, steht stark unter dem Einfluß von Gezeiten. Ein fast ungehinderter Wasseraustausch mit dem offenen Atlantik findet durch die Zugänge Englischer Kanal und besonders durch den nicht von Landmassen abgeschirmten Nordteil der Nordsee statt. So weist die Nordsee in weiten Teilen ozeanische Temperatur- und Salzgehaltsbedingungen auf (Otto et al., 1990). Besonders hohe Salzgehalte findet man in der Nähe des Englischen Kanals und in der nordwestlichen Nordsee. Flüsse bestimmen die ozeanographischen Eigenschaften der

Nordsee kaum. Einige große Flüsse und die Ostsee mit ihrem bedeutenden Süßwasser-einzugsgebiet sorgen für eine küstennahe Aussüßung des Meerwassers in der südlichen und östlichen Nordsee.

Von Südwesten strömt atlantisches Wasser in die Nordsee; entlang der belgischen, niederländischen und dänischen Küste führt die Strömung an Norwegen vorbei in das Nordmeer und zum Teil in die Ostsee. Auf der gesamten Länge dieses Weges trifft diese Nordströmung auf eine breite Südströmungsfront und kann in einem Übergangsbereich zyklonale Wirbel mit etwa 100 km Durchmesser ausbilden. Die zwischen Norwegen und Schottland einströmenden Wassermassen gelangen entlang der englischen Ostküste bis in die südliche Nordsee. Die Wassermassen werden in die Nordströmung aus der Kanalregion eingetragen und fließen entlang der europäischen Westküste nach Nord-osten.

Eine Schichtung kann sich im Sommer nur in der zentralen und nördlichen Nordsee ausbilden. In der südlichen Nordsee liefern starke Tidenströme die notwendige Energie für eine gute Durchmischung der Wassersäule. Die vom Wind übertragene Energie ist hier weniger wichtig. Dazwischen liegt ein etwa 100 km breiter Übergangsbereich mit zeitweiser Schichtung, der sich von Dänemark nach Mittelengland erstreckt.

1.7 Die Meere als Quelle und Senke von LHKW

Kenntnisse über das Verhalten natürlicher und vom Menschen erzeugter Substanzen in der Umwelt sind wichtig, um deren Nützlichkeiten und Gefahren für das Leben auf der Erde zu erkennen. Atmosphäre, Land und Meere stehen über den hydrologischen Kreislauf in enger Wechselwirkung (Chahine, 1992). In die Umwelt eingebrachte Substanzen unterliegen unterschiedlichen Transport-, Verteilungs- und Abbaumechanismen. Substanzen unterschiedlicher Herkunft verteilen sich je nach ihren physikalischen Eigenschaften in der Umwelt. Dabei strebt der Stoff eine energetisch günstige Verteilung in den Kompartimenten an. In welchem Zeitraum sich diese ideale Gleichgewichtsverteilung einstellen kann, hängt von der Dynamik innerhalb der Kompartimente und an ihren Grenzflächen ab. Das Meer und die Atmosphäre stellen aufgrund ihrer Volumina und Mobilität bedeutende Medien für Transportprozesse auf der Erde dar. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden Kompartimenten finden über zwei Drittel der Erdober-

fläche statt. Die Eigenschaften dieser Grenzfläche bestimmen die Austauschprozesse und beeinflussen den Transport von Substanzen wesentlich.

Die LHKW-Konzentrationen im Wasser und in der Luft, die Wassertemperatur und die Windstärke sind die bestimmenden Parameter für den Austausch dieser Substanzen zwischen Atmosphäre und Meerwasser. Die Konzentrationsunterschiede zwischen Wasser und Luft und die Wassertemperatur bestimmen die Lage des Gleichgewichts, die Windstärke beeinflusst die Dynamik an der Grenzfläche, das heißt die Austauschgeschwindigkeiten. Bei der Modellierung dieser Austauschprozesse in der Umwelt werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Voraussetzungen gemacht, die dann zu verschiedenen Betrachtungsweisen der Phänomene führen (vgl. Kap. 4).

1.8 Zielsetzung

In der Nordsee, dem Kattegatt und dem Skagerrak wurden Konzentrationen von einigen LHKW bestimmt (Lovelock, 1975; Nightingale, 1991; Simmonds, 1984; Dyrssen 1990; Fogelqvist 1982, 1985, 1986 und 1991; Abrahamsson und Klick 1989 und 1990; Klick und Abrahamsson, 1992). Für die gesamte südliche und östliche Ostsee liegen nur einige Messungen von Tribrommethan vor (Fogelqvist und Krysell, 1991). Niederchlorierte Benzene wurden in Nord- und Ostsee bisher nicht bestimmt. Ohne Unterscheidung der gelösten von der partikulären Phase wurde der Austausch Meer-Atmosphäre von Fogelqvist (1991) für Tribrommethan im Kattegatt und für Iodmethan, Trichlormethan und Tribrommethan in der Nordsee von Nightingale (1991) abgeschätzt. Von Fogelqvist (1991) wurden dazu Wasserkonzentrationen von Tribrommethan mit berechneten Luftkonzentrationen zugrundegelegt. Nightingale (1991) verwendete mittlere Wasserkonzentrationen aus eigenen Untersuchungen und mittlere Luftkonzentrationen anderer Autoren aus anderen Zeiträumen.

Die Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Entwicklung eines einfachen, kontaminationsarmen Verfahrens zur Probennahme und Probenextraktion für gelöste LHKW im Meerwasser
- Aufbau und Anwendung hochauflösender Kapillargaschromatographie mit Elektronen-

Einfang-Detektor (ECD) zur Trennung und Bestimmung der LHKW

- Bestimmung der LHKW im Oberflächenwasser und in der Wassersäule verschiedener Meeresgebiete
- Zusammensetzung und Gehalt an LHKW sollten Hinweise auf Herkunft und Alter der beprobten Wasserkörper ergeben
- Interpretation lokaler und saisonaler Unterschiede in den Konzentrationsverteilungen in Verbindung mit Temperatur-, Salz-, Nährstoff- und Partikeldaten
- Erstmalige Berechnung der Austauschprozesse zwischen Meer und Atmosphäre mit Wasserkonzentrationen der gelösten LHKW und parallel bestimmten Luftkonzentrationen von LHKW (Quack, 1993), um die Funktion der Nord- und Ostsee als Quelle und/oder Senke für LHKW zu bestimmen
- Teilbilanzierung des Austausches Meer-Atmosphäre einiger LHKW in Bereichen der Nord- und Ostsee

2 Material und Methoden

2.1 Liste der Materialien und Geräte

Chemikalien

Reinsubstanzen der LHKW als Einzelstandards, 97-95 % Reinheit (Fa. Merck, Darmstadt; Fa. Aldrich, Steinheim; Fa. Fluka, Neu-Ulm)

Mischstandards, 2000 µg/mL je Substanz (VOC MIX 1 bis VOC MIX 6, Fa. Supelco, Bad Homburg)

Pentan (nanograde, Fa. Promochem, Wesel)

Methanol (zur Analyse leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe, Fa. Promochem, Wesel)

Reinstwasser aus einer Milli-Q-Anlage mit nachgeschalteter Filterpatrone zur Entfernung von organischen Spurenstoffen (Fa. Millipore, Neu-Isenburg)

Mucosol als 0,05-0,1%ige wäßrige Lösung (Fa. Merz, Frankfurt/Main)

Schwefelsäure (95-98 % reinst, Fa. Merck, Darmstadt)

Probennahme

Edelstahlprobennahmezylinder (500 mL, elektropoliert, Fa. Whitey)

Close-Open-Close-Wasserschöpfer (5 L, Edelstahl, Fa. Hydrobios, Kiel)

Total-Plastik-Nansen-(TPN-)Wasserschöpfer (Fa. Hydrobios, Kiel)

Schnellkupplungen (Fa. Swagelok)

Membranventil (Fa. Nupro)

Probenaufarbeitung

Mobile Montagewand (Fa. Kaiser + Kraft, Hamburg)

Schnellkupplung (Fa. Swagelok)

Druckfiltrationsgerät (Fa. Sartorius, Duderstadt)

Glasfaserfilter (GF/F, 0,7 µm, 100 mm, Fa. Whatman)

Entgasungsgefäß (NS 45/40, Kühler, Glasfritte 2, Sonderanfertigung)

PTFE-Einmalmanschette (0,05 mm, bis 260°C, NS 45/40)

Septum (Thermogreen LB-2, Fa. Supelco, Bad Homburg)

Gasdichte Spritze (1701, 10 μ L, Fa. Hamilton[®])
Heizmanschette (Sonderanfertigung mit NiCr-Ni Thermofühler, Fa. Horst, Lindenfels)
Temperaturregler (HT 30, Fa. Horst, Lindenfels)
Beheiztes Ultraschallwasserbad (B-1200 E4, Fa. Branson, Soest, Niederlande)
Kryostat (K 42, Fa. Haake, Berlin)
Mikromembranpumpe (Fa. KNF-Neuberger, Freiburg)
Edelstahlverbinder (6 mm, Nylon-Klemmringe, Fa. Swagelok[®])
Rohrmaterial aus Edelstahl (1/4" und 1/8", Fa. Analyt, Müllheim, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
2-Wege-Hahn (Fa. Whitey[®])
4-Wege-Hahn (Fa. Whitey[®])
Elektronischer Flußmesser (Fa. Analyt, Müllheim,)
Nadelventil (Fa. Nupro[®])

Adsorbensröhrchen

Glasrohre (6 mm AD, 4 mm ID, 220 mm[®])
Glasrohre (9 mm AD, 7 mm ID, 300 mm[®]) als Ampullen
Tenax GR (60-80 MESH, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
Carbosieve S III (60-80 MESH, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
Carboxen 569 (20-45 MESH, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
Glaswollepfropfen (unbehandelt, Fa. Supelco, Bad Homburg)

Thermische Reinigung der Adsorbensröhrchen

Heizkörper mit eingeschlossenem Rohrheizkörper (8 Rohre) und Heizregelung
Nadelventil (Fa. Nupro[®])
Ultra-Torr-Fitting (6 mm, Viton-O-Ring, Fa. Cajon[®])

Gase (Fa. Messer Griesheim, Lübeck)

Stickstoff 5.0 (ECD-Qualität, Detektorspülgas)
Stickstoff 5.0 (Spülgas für die Adsorbensröhrchen)
Helium 5.0 (Entgasung und Tekmar Desorber)
Wasserstoff (Trärgas, ECD-Qualität 5.0)

Druckminderer

FM 60 (Fa. Messer Griesheim, Lübeck)

FE 70 (Fa. Messer Griesheim, Lübeck)

Gasreinigungsfilter

OMI-I (Fa. Supelco, Bad Homburg)

Gas-Clean Sauerstofffilter (Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)

Superfilter (Fa. Scientific Glass Engineering, Weiterstadt)

Molekularsiebsäule (13X, 80-100 Mesh, 4 m x 1/4" x 4 mm, Edelstahl, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)

Leitungssystem

Rohrmaterial aus Edelstahl (1/4" und 1/8", Fa. Analyt, Müllheim; Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)

Edelstahl- und Messingverbinder, -T-Stücke und -reduzierverschraubungen (Fa. Swagelok*)

Gaschromatographie

Desorptionsgerät (Automatic on-line Desorber 5010GT, Tekmar, Fa. Techmation, Düsseldorf)

Ultra-Torr-Fitting (6 mm, Viton-O-Ring, Fa. Cajon*)

Desorptionskammerheizung (Stahlrohr, AD 10 mm, 100 mm Länge; Heizschnur 100 W; Stabfühler NiCr-Ni; Glasseideband)

Kühlfalle 1 (glasgefütterte 1/16" Stahlleitung mit geregelter Heizmanschette und Kühlleitung, oder glasgefütterte 1/8" Stahlleitung mit Glasfüllkörper, geregelter Heizmanschette und Kühlleitung, Fa. Techmation, Düsseldorf)

Flüssiger Stickstoff (Fa. Messer Griesheim, Lübeck)

Dewar Tanks (100 L und 200 L, Apollo, Fa. Messer Griesheim, Lübeck)

Gaschromatograph (HRGC 5160, Mega Serie, Steuereinheit MFC 500, Carlo Erba Instruments, Fa. Fisons Instruments, Main-Kastel)

Elektronen-Einfang-Detektor (ECD HT 40 mit Regeleinheit ECD 400, Carlo Erba Instruments, Fa. Fisons Instruments, Main-Kastel)

Integrator (HP 3396 A, Fa. Hewlett Packard, Bad Homburg)
 Chem-Station (Fa. Hewlett Packard, Bad Homburg)
 Leckspürgerät (Leak Detektor de Luxe, Fa. ASS-Chemie, Bad Homburg)
 Septum (Thermogreen LB-2, Fa. Supelco, Bad Homburg)
 Spritze (1701, 10 μ L, Fa. Hamilton*)
 Ultra-Torr-Fitting (6 mm, Viton-O-Ring, Fa. Cajon*)
 Vespel/Graphit Ferrules (ID 0,45, Fa. Analyt, Müllheim)
 Vespel Reducing Ferrules (1/16", 0,5/0,5 mm, Fa. Analyt, Müllheim)
 Aluminium Ferrules für Carlo Erba Verbinder (2 mm ID, Fa. Fision Instruments, Mainz-Kastel)
 Glasgefütterte Edelstahlleitungen (Glas lined tubing, Fa. Scientific Glass Engineering, Weiterstadt)
 Unbelegte desaktivierte Quarzglaskapillare (0,32 mm ID, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
 Unbelegte desaktivierte Quarzglaskapillare (0,53 mm ID, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
 Kapillarsäulenverbinder (Universal Quickseal column connector, Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)

Kapillarsäulen

Medium bore WCOT Fused Silica, 50 m x 0,32 mm ID, Beschichtung CP-SIL 5 CB, Schichtdicke: 1,2 μ m (Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
 Medium bore WCOT Fused Silica, 50 m x 0,32 mm ID, Beschichtung CP-SIL 19 CB, Schichtdicke: 0,2 μ m (Fa. Chrompack, Frankfurt/Main)
 VOCOL, Wide Bore, 105 m x 0,53 mm ID, 3 μ m Filmdicke (Fa. Supelco, Bad Homburg)

* Über Fa. B.E.S.T, Hamburg bezogen

** Über Fa. Eydam, Kiel bezogen

2.2 Reinigung der Geräte und Materialien

Die Auswahl der Geräte und Materialien sowie deren Reinigung wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt, um eine möglichst kontaminationsarme Analytik zu gewähren. Geräte mit großer Oberfläche, die lange Kontaktzeiten mit Probenwasser, Lösungsmitteln oder Gasen hatten, waren aus Edelstahl oder Duran-Glas gefertigt. Edelstahl und Duran-Glas wurde gegenüber Kunststoffmaterialien der Vorzug gegeben, da letztere Speichervermögen für die lipophilen LHKW zeigen. Dies hätte zum einen zu Substanzverlusten führen können. Weiterhin stellen die in der Atmosphäre allgegenwärtigen anthropogenen LHKW eine Kontaminationsquelle dar. So bestand zum anderen die Möglichkeit, daß sich LHKW während Lagerungszeiten in Kunststoffwandungen anreichern und dann an das Probenwasser abgegeben werden. Durch die Verwendung inerter Materialien wurden diese Fehlerquellen vermieden. Um gasdichte, belastbare Glas-Metall Übergänge herzustellen, konnte auf Kunststoffmaterialien nicht ganz verzichtet werden. Dichtungen aus Viton und Nylon wurden verwendet, ohne daß Kontamination auftrat.

Mit Stäuben, Fett und Luftfeuchtigkeit verunreinigte Geräte spielen eine wesentliche Rolle bei der Kontamination der Proben durch Halogenkohlenwasserstoffe. So wurden alle Geräte mit speziellen Reinigungsmitteln gespült und mit Wasser aus einer Reinstwasseranlage nachgewaschen. Wo es möglich war, wurde ein thermischer Reinigungsschritt bei 250°C unter Gasspülung angeschlossen.

Glasgeräte

Glasgeräte wurden mit Mucapol-Lösung gereinigt, mit heißem Leitungswasser und anschließend mit Wasser aus einer Reinstwasseranlage gespült. Duran-Glasgeräte wurden danach bei 250°C im Trockenschrank 12 h erhitzt.

Gereinigte Glasgeräte wurden in Aluminiumfolie eingeschlagen. Die Aluminiumfolie wurde zuvor 12 h im Trockenschrank bei 250°C erhitzt.

Glasfaserfilter

Die Glasfaserfilter wurden, ohne die Filter (z.B. durch Knicken) zu beschädigen **locker** in einer Glasschale verteilt und 12 h bei 400°C im Muffelofen erhitzt. So wurden an-

haftende organische Substanzen und Feuchtigkeit abgedampft. Jeweils 10 Filter wurden in Petrischalen aus Duranglas abgepackt und in Aluminiumfolie eingeschlagen.

Adsorbensröhrchen

Als Adsorbensröhrchen dienten gereinigte Glasrohre, die in einem Reinluftlabor mit 170 mg Tenax GR (2,6-Diphenylparaphenylenoxid-Matrix mit 23 % Graphit) beladen wurden. Das Adsorbensmaterial wurde als etwa 50 mm lange Säule in der Mitte des Rohres mit zwei Glaswollepfropfen fixiert.

Es wurden auch Adsorbensröhrchen mit 100 mg Carbosieve bzw. Carboxen (besonders behandelte Aktivkohle) und Kombinationsröhrchen mit 170 mg Tenax GR und, durch Glaswolle getrennt, 100 mg Carbosieve bzw. Carboxen hergestellt.

Die Adsorbensröhrchen wurden zur Vorreinigung zuerst mit jeweils 1 mL Methanol und dann mit 1 mL Pentan von beiden Seiten gespült und von außen mit einem pentange-tränkten Papiertuch abgewischt. Acht vorgereinigte Röhrchen wurden über Ultra-Torr-Fittinge mit Stickstoff versorgt. Der Gasfluß durch jedes Röhrchen wurde mit Nadelventilen auf 30-40 mL/min eingestellt. Nun wurden die Röhrchen 5 Stunden bei 300°C in einem Aluminiumblock erwärmt. Die noch warmen Adsorbensröhrchen wurden in Glasampullen eingeschmolzen.

Gasleitungen

Als Gasleitung diente 1/8" und 1/16" Rohrmaterial aus Edelstahl, das zuvor mit einer Lötlampe unter Heliumgasstrom erhitzt wurde.

Gase

Wasserstoff (Trärgas) wurde entweder mit Superfilter und Gas-Clean Sauerstofffilter oder mit OMI-I-Filter gereinigt. Beide Filtersysteme gewährten wirkungsvolle Beseitigung von organischen Stoffen, Wasser und Sauerstoff.

Helium zum Entgasen der Proben wurde mit einer Molekularsiebsäule gereinigt. Nach längerem Gebrauch der Molekularsiebsäule konnten 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethan als Verunreinigungen nachgewiesen werden. Durch fünfstündiges Erwärmen auf 350°C unter 80 mL/min Heliumfluß bei 5 bar Eingangsdruck wurde die Säule wieder aktiviert. Während des Reinigungsschrittes war das Säulenende von der Apparatur

abgekoppelt. Danach befanden sich keine detektierbaren Substanzmengen in 6 L Helium.

Helium zur Desorption der Adsorbensröhrchen wurde mit einer Molekularsiebpatrone (Kohlenwasserstoffalle) gereinigt.

Meerwasserleitungen, -ventile, sowie Filtrationsgerät und Entgasungsgefäß

Vor jeder Versuchsserie wurden alle Geräte oder Geräteteile, durch die Meerwasser geleitet wurde, mit 0,1-N-Schwefelsäure, Leitungswasser, Mucosal-Lösung und erwärmtem entgastem Wasser aus einer Reinstwasseranlage gespült. Die Anlage wurde nach der Reinigung ständig mit Helium gespült (Ausnahme: Filterwechsel vor jeder Probe).

Vor jeder Probenextraktion wurde das Entgasungsgefäß mit Reinstwasser gespült und unter Heliumstrom mit einem Heißluftgebläse erwärmt, bis das Gefäß trocken war.

Wasserschöpfer und Probennahmezylinder

Die Wasserschöpfer und Probennahmezylinder aus Edelstahl wurden vor jeder Seereise mit Mucosal-Lösung, dann mit heißem Leitungswasser gespült und geschlossen gelagert. Während der Probennahme wurden die Wasserschöpfer ausgiebig mit Probenwasser gespült. Nach der Aufarbeitung der Proben wurden die Wasserschöpfer gründlich mit Leitungswasser abgespült und geschlossen gelagert.

2.3 Probennahme

2.3.1 Logistik und Begleitparameter

Die Meßfahrten in Ost- und Nordsee wurden mit dem FS "Alkor" unternommen. Die Auswahl der Probennahmeorte in Nord- und Ostsee erfolgte nach geo- und ozeanographischen Gesichtspunkten. So wurden einzelne Meeresgebiete beprobt und Übergangsbereiche, die deutliche Temperatur und/oder Salzgehaltsänderungen aufwiesen, vermehrt beprobt (z.B. Übergangsbereich zwischen Nord- und Ostsee und Elbmündungsbereich). Die TS-Daten der Oberfläche wurden dem Datensystem des FS "Alkor" entnommen, oder mit einer CTD-Sonde bestimmt. Für die Auswahl der Probennahmetiefen wurde die Schichtung der Wassersäule mit einer CTD-Sonde

untersucht. Mit den TS-Daten ließ sich die Wassersäule meist in vier Bereiche einteilen, die dann zur Bestimmung der LHKW beprobt wurden: Durchmischte Oberfläche, Sprungschicht, Wasser unterhalb der Sprungschicht und Bodenwasser. Während der Seereise Alkor 20 wurden Temperatur und Salzgehaltsbestimmungen, wie in Grasshoff et al. (1983) beschrieben, durchgeführt. Für die Probennahme wurde eine Serie von 6 Total-Plastik-Nansen-(TPN)-Wasserschöpfern mit Kippthermometern verwendet. Die Proben für die Salzgehaltsbestimmung wurden in gasdichten Glasflaschen mit Schnappverschluß abgefüllt und im Labor im Institut analysiert.

Begleitparameter

Die Nährstoffgehalte und Sauerstoff-Konzentrationen sind an Bord mit Hilfe bekannter Routineverfahren bestimmt worden (Grasshoff et al., 1983). Die POC/PON-Analysen sind mit einem CHN-Analyzer, die Chlorophyll a-Bestimmung ist fluorimetrisch (nach Acetonextraktion des part. Materials) nach Analysenvorschriften der planktonischen Abteilung des Instituts für Meereskunde an der Universität Kiel durchgeführt worden (Kremling, pers. Mitt. 1993). Die SPM-Anreicherung erfolgte mit Hilfe des KPS und einer großvolumigen Durchflußzentrifuge (Schüßler und Kremling, 1993).

Das in dieser Arbeit verwendete analytische System zur Bestimmung von LHKW im Meerwasser wurde stets vollständig an Bord installiert. Es wurden zwei Probennahmesysteme zur Gewinnung der Meerwasserproben verwendet: 1. Edelstahl Close-Open-Close Wasserschöpfer und 2. das Kieler Pumpsystem.

2.3.2 Wasserschöpfer

Bei der Probennahme und der Probenüberführung wurde Luftkontakt und Eintrag von Gasen durch besonders konstruierte Wasserschöpfer ausgeschlossen. Es wurden 5-Liter-Edelstahlwasserschöpfer zur Entnahme von Meerwasserproben verwendet. Die erstmalig in Edelstahl angefertigten Close-Open-Close-Wasserschöpfer waren zylindrisch aufgebaut (520 mm x 135 mm) mit zwei flachen Stahldeckeln an Ober- und Unterseite, welche mit

Viton-O-Ringen abgedichtet waren. Über einen Hebel wurde der Deckel von einer Spiralfeder so lange geschlossen gehalten, bis der Wasserdruck ausreichte, den Deckel über zwei Druckkolben zu öffnen. In die Deckel waren Schnellkupplungen eingeschraubt, die ein problemloses Anschließen der Wasserschöpfer an die Analysenapparatur ermöglichten. Im unverbundenen Zustand waren die Schnellkupplungen geschlossen. Der obere Deckel besaß ein Überdruckventil, welches bei etwa 2000 hPa öffnete.

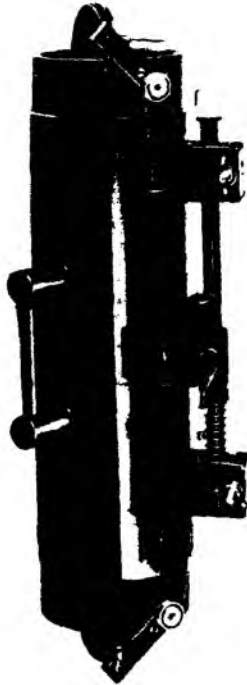


Abb. 2: Close-Open-Close Wasserschöpfer

Der Dichtigkeitstest wurde mit gefülltem Wasserschöpfer durchgeführt. Über die gasdichten Schnellkupplungen wurde Helium mit etwa 2000 hPa in den Schöpfer gedrückt. Alle Dichtungen wurden mit Wasser benetzt und zeigten nach Korrektur mit den an den Achsen angebrachten Justierschrauben kein Leck. Bei der Steigerung des Druckes auf über 2000 hPa öffnete das Überdruckventil.

Vor der Probennahme waren die Deckel geschlossen, die Spiralfeder gespannt und die Hubkolben ganz ausgefahren. Mit Hilfe einer Klemmvorrichtung konnten die Schöpfer einzeln oder in Serie (drei Wasserschöpfer) an einem Drahtseil angeschlagen und gewas-

sert werden. In etwa 25 bis 35 Metern Wassertiefe war der Druck ausreichend, um die Stempel der Druckkolben gegen die Federkraft hereinzudrücken und die Deckel zu öffnen. Mit senkrecht stehenden Deckeln an Unter- und Oberseite wurden die Wasserschöpfer auf die zu beprobende Tiefe gebracht. Schließlich wurden die Druckkolben mit einem Fallgewicht abgekoppelt und die Deckel der Schöpfer wurden durch Federkraft geschlossen.

2.3.3 Kieler Pumpsystem

Wasserproben aus dem Oberflächenbereich wurden vom fahrenden Schiff aus mit dem Kieler Pumpsystem (KPS) gefördert (Schüßler und Kremling, 1993). Über einen Polyethylen-Schlauch (14 mm ID), der in einem Edelstahlrohr in etwa 7 m Wassertiefe unter das Schiff geführt wurde, förderte eine Preßluftmembranpumpe kontinuierlich Meerwasser. Die Förderleistung betrug ca. 20 L/min. Ein gasdichter 500 mL Edelstahlprobenahmezylinder wurde über Schnellkupplungen an das Pumpsystem angeschlossen. Nach Durchfluß mehrerer Liter wurde eine Probe zur Analyse auf LHKW entnommen. Aufgrund der hohen Durchflußrate wurde eine Kontamination oder Abreicherung der Proben in dem System nicht erwartet.

Tab. 1: Vergleich einer COC-Wasserschöpferprobe mit einer Probe aus dem KPS (gleiche Position, zeitl. Abstand: 3 Std.)

Substanzen	KPS-Probe (ng/L)	COC-Probe (ng/L)
Trichlorethen	2,12	2,04
Bromdichlormethan	0,04	0,04
1,1,2-Trichlorethan	0,36	0,34
Dibromchlormethan	0,30	0,26
1,2-Dibromethan	0,02	0,02
Tribrommethan	9,42	9,21
1,2,4-Trichlorbenzen	0,43	0,47
1,2,3-Trichlorbenzen	0,06	0,07
Hexachlorbutadien	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Ein Vergleich der Wasserproben aus dem Pumpsystem (KPS) mit den Wasserschöpferproben (COC) hätte eine zeitgleiche Probennahme mit beiden Systemen erfordert, dies war jedoch nicht möglich. Zwischen der KPS-Probe (18.9.91, 9:00, 55°27'N 2°53'E; Alkor 20, Nr. 3) und der COC-Probe (18.9.91, 12:00, 55°27'N 2°53'E; Alkor 20, Nr. 4) wurden keine signifikanten Unterschiede gefunden. Es traten Abweichungen von max 14 % auf (Tab. 1).

2.4 Analyse von Meerwasser auf organische Spurensubstanzen

Meerwasser hat einen variablen Gehalt an Ionen, gelöstem organischem Material aus verschiedenen Quellen (Williams, 1975) und an Partikeln unterschiedlicher Art und Größe (Newton und Liss, 1990; Demers, 1991). Die Analyse von Meerwasser auf organische Spurensubstanzen erfordert deshalb die Abtrennung der Meerwassermatrix. Aus praktischen und theoretischen Gründen ist es sinnvoll, die partikulären Bestandteile

durch Filtration vom Meerwasser abzutrennen. Zum einen erfordert die Partikelanalyse andere Aufarbeitungsverfahren als die Analyse gelöster Substanzen, und zum anderen gewährt die getrennte Auswertung von Konzentrationen in partikulärer und gelöster Phase einen genaueren Einblick in das Verhalten der Substanzen im Meer.

Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit war der Gasaustausch der LHKW zwischen Meer und Atmosphäre. Der Gasaustausch wird als eine molekulare Diffusion durch die Meer-Atmosphäre Grenzfläche angenommen (Liss und Slater, 1974; Broecker und Peng, 1974), an dem eine Beteiligung von partikelgebundenen LHKW auszuschließen ist. So wurden nur die Konzentrationen der gelösten LHKW bestimmt.

Eine natürliche Grenze zwischen Partikeln und gelöstem organischen Material existiert nicht (z.B. Sharp et al., 1993). Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Filtrationsmethode für Meerwasser (Glasfaserfilter, 0,7 μm nominale Porenweite) verwendet, die ein Filtrat mit definitionsgemäß (ibid.) nur gelöstem organischem Material ergab, d.h. Plankton wurde vollständig entfernt aber Bakterien sind zum Teil mit in dem Filtrat vorhanden (Newton und Liss, 1990). Nach der Filtration wird die gelöste Phase einer geeigneten Extraktion unterzogen. Die Extraktionsmethoden lassen sich nach den auftretenden konkurrierenden Phasen in drei Gruppen einteilen. Zu extrahieren ist stets die flüssige Phase Meerwasser. Das Extraktionsmittel kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Danach läßt sich die Fest-flüssig-, von der Flüssig-flüssig- und der Gasförmig-flüssig-Extraktion unterscheiden. Die Methoden und ihre Unterschiede werden anhand von Beispielen im folgenden kurz erläutert.

Fest-flüssig-Extraktion

Die Anreicherung von Substanzen aus dem Meerwasser an einer festen Phase wird zum Beispiel in der Analyse von Polychlorbiphenylen (PCB) angewendet (z.B. UNESCO, 1993): Filtriertes Meerwasser wird durch eine mit Adsorbensmaterial beladene Säule geleitet. Das Adsorbensmaterial (XAD-2), mit hoher Affinität zu der zu untersuchenden Substanzgruppe, nimmt die Stoffe aus dem Wasser auf. Mit einem organischen Lösungsmittel geeigneter Polarität (Acetonitril-Wasser) lassen sich die adsorbierten Substanzen wieder von dem Trägermaterial abtrennen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der

wäßrige Rückstand einigen Aufarbeitungsschritten (u.a. Hochleistungsflüssigchromatographie) unterzogen, um die störenden Begleitstoffe abzutrennen. Der (PCB-)Extrakt aus bis zu einigen hundert Litern Meerwasser wird in weniger als 1 mL Lösungsmittel erhalten. Das (mindestens einmal) notwendige Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels beschränkt die Methode auf Stoffe, die eine deutlich niedrigere Flüchtigkeit als das verwendete Lösungsmittel haben.

Flüssig-flüssig-Extraktion

Von Eklund et. al. (1978) wurde eine Methode entwickelt, mit der LHKW nach einer Flüssig-flüssig-Extraktion im Meerwasser bestimmt werden; die Abtrennung der Partikel wird nicht vorgenommen: 1 mL Pentan werden verwendet, um die interessierenden Substanzen (LHKW) aus 100 mL Meerwasser zu extrahieren. 10 μ L des Extrakts werden gaschromatographisch getrennt und mit einem ECD nachgewiesen. Das Lösungsmittel aus der Extraktlösung abzudestillieren, um eine weitere Anreicherung zu erzielen, ist hier kaum möglich, da die Flüchtigkeiten des Pentans und der LHKW zu ähnlich sind. Damit ist die Empfindlichkeit der Methode eingeschränkt.

Gasförmig-flüssig-Extraktion

Eine Methode, gelöste Gase in Wasser einer gaschromatographischen Trennung zugänglich zu machen, gelang Swinnerton et al. (1962) mit der Gasförmig-flüssig-Extraktion. Die Erweiterung der Methode um einen Anreicherungsschritt und einen nun erforderlichen Trocknungsschritt, ermöglichte die Spurenanalyse von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Meerwasser (Swinnerton und Linnenbom, 1967). Die Autoren ließen Helium über eine Glasfritte durch eine 1,2-L-Meerwasserprobe spülen und fingen die Substanzen nach einer Trockensäule in einer gekühlten Falle auf (-80°C, aktiviertes Aluminiumoxid). Durch Erwärmen (90°C) der Falle wurden die Substanzen auf die Trennsäule eines Gaschromatographen injiziert.

Die Methode, flüchtige Stoffe mittels eines inerten Gases (z.B. Helium oder Stickstoff) zu extrahieren, ist seit der Einführung für die unterschiedlichsten Medien und Substanzen

gruppen optimiert worden. Zum Beispiel wurde der Gehalt an LHKW in unterschiedlichen Umweltbereichen bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2: Entgasungsmethoden zur Bestimmung von LHKW in verschiedenen Medien

Medium	Probenmenge	Gas	Gasfluß (mL/min)	Tempera- tur (°C)	Zeit (min)
Flußsediment ^{a)}	300-400 g	He	100	60	70
Flußwasser ^{b)}	1000 mL	He	100	60, 30	60
Regenwasser ^{c)}	3 mL	N ₂	20	0	4
Trinkwasser ^{d)}	5 mL	He	8, 40	RT	15, 10
Meerwasser ^{e)}	5 mL	N ₂	25	RT	5, 10, 30
Meerwasser ^{f)}	50 mL	N ₂	50-60	RT	30
Meerwasser ^{g)}	5 mL	He	40	40	5

a) Bianchi et al., 1991 b) Bianchi et al., 1989 c) Fujita et al., 1991 d) Cochran und Henson, 1988 e) Simmonds, 1984 f) Nightingale, 1991 g) Moore und Tokarczyk, 1992

Die Entgasungsausbeute von Proben läßt sich durch Steigerung der Temperatur verbessern (Bianchi et al, 1989; Hunter-Smith et al., 1983). Bei höheren Entgasungstemperaturen reichert sich vermehrt störendes Wasser (siehe unten) im Gasstrom an. Von Fujita et al. (1991) wurden die Proben während der Entgasung auf 0°C gekühlt, so konnte auf den sonst notwendigen Trocknungsschritt des substanzbeladenen Gases verzichtet werden.

Es lassen sich drei Varianten der Gasförmig-flüssig-Extraktion unterscheiden.

1. Die Analyse der Gasphase über einer zu untersuchenden thermostatisierten Probe heißt "Headspace"-Analyse (Analyse der aufliegenden Gasphase). Über bekannte Verteilungsverhältnisse der zu untersuchenden Substanzen zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase kann aus der Substanzkonzentration in der Gasphase die Konzentration in der Probe berechnet werden. Lovelock (1975) und Singh et al. (1983) führten auf diese Weise die Bestimmung von LHKW im Meerwasser durch.

2. In der "Dynamic Headspace"-Analyse wird das mit Substanzen beladene Gas ständig

durch substanzfreies Gas ersetzt. Auf diese Weise wird die Probe vollständig extrahiert. Um schneller eine quantitative Extraktion der Substanzen zu erzielen, wird das Gas in feinen Blasen durch die Probe geleitet. Auch hier findet eine Temperaturkontrolle statt.

3. Wird analog der "Dynamic Headspace"-Methode extrahiert, aber auf die Temperaturkontrolle verzichtet (hier mit RT für Raumtemperatur abgekürzt), wird der Begriff "Purge" für die Entgasung der Probe verwendet.

Die Vorteile der Gasförmig-flüssig-Extraktion für die Analyse flüchtiger, wenig löslicher Substanzen sind:

- Gase stehen in besonders hoher Reinheit zur Verfügung: z.B. Helium 6.0 (99,9999 % Reinheit). Die Reinheit der Gase läßt sich z.B. mit Kühlfallen oder Molekularsiebsäulen ohne großen Aufwand weiter erhöhen.
- Gase lassen sich mit einer Gasbrause sehr fein in einer Flüssigkeit verteilen und nach der Extraktion als angereicherte kompakte Gasblase einfach von der Flüssigkeit abtrennen.
- Auch bietet die Verwendung sehr tief siedender Gase wie Helium und Stickstoff zum Extrahieren die Möglichkeit, die Substanzen aus dem Gasstrom sehr leicht durch Adsorption oder Ausfrieren anzureichern.

Anreicherung der Substanzen aus dem Gasstrom

Mit der Gasextraktion findet noch keine Anreicherung der nachzuweisenden Substanzen statt. In der Regel wird sogar zunächst eine Verdünnung in Kauf genommen. Mit sogenannten Fallen werden die zu untersuchenden Substanzen von dem Trägergas getrennt und auf ein kleineres Volumen konzentriert. Die Fallen bestehen aus Röhren unterschiedlicher Länge, die entweder tiefgekühlt (z.B. Swinnerton und Linnenbom, 1967) oder beladen mit Adsorbentien (z.B. Hodgson et al., 1986) die Substanzen zurückhalten. Die Bedingungen müssen so gewählt werden, daß die Fallen die zu untersuchenden Substanzen vollständig zurückhalten. Für die Effizienz der Fallen sind der Fluß des Gases bezogen auf Rohrlänge und Durchmesser und die Art, die Menge und die Packungsdichte der Adsorbentien bestimmend. Es sind Adsorbentien verschiedener chemischer Zusammensetzung, spezifischer Oberfläche und Oberflächenbeschaffenheit entwickelt worden (Nunez et al., 1984; Bianchi et al., 1989).

Gelangt neben den zu untersuchenden Substanzen auch Wasser in das gaschromatographische System, können Signalspaltungen und Verschiebungen in den Retentionszeiten auftreten (Pankow, 1991). Auch der Nachweis von LHKW mit einem ECD kann von Wasser gestört werden (Lepine und Archambault, 1992).

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, durch die Wahl eines geeigneten Adsorbens in der Falle, Wasseranreicherung zu verringern. Ist das Adsorbens nicht ausreichend hydrophob, oder werden die Substanzen ausgefroren, ist ein Trocknungsschritt unumgänglich. Es sind prinzipiell drei Methoden gebräuchlich: Kondensieren oder Ausfrieren des Wassers, Binden des Wassers in einer chemischen Reaktion oder Abtrennen des Wassers aus dem substanzbeladenen Trägergas durch eine Membran. Bei allen drei Methoden muß auch mit Verlusten der zu untersuchenden Substanzen gerechnet werden. Die Selektivität der Wasserabtrennung beruht auf unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften des Wassers und der zu untersuchenden Substanzen. Je unterschiedlicher diese Eigenschaften sind, desto besser gelingt die Trennung.

2.4.1 Gasförmig-flüssig-Extraktion von LHKW aus Meerwasser:

Apparatur und Methode

Durch die Selektivität der Gasförmig-flüssig-Extraktion, im wesentlichen flüchtige, wenig lösliche Substanzen von der Matrix abzutrennen, bietet diese Methode in der Ausführung des "Dynamic Headspace" die idealen Voraussetzungen für die Extraktion von LHKW aus Meerwasser. Die LHKW sind im Meerwasser in der Regel im ppt-Bereich (ng/kg) enthalten, deren Nachweis selbst mit den empfindlichsten Detektoren (z.B. ECD) eine Anreicherung um mehrere Größenordnungen erfordert.

Der günstigste Aufbau des Entgasungsgefäßes (z.B. Probenvolumen) und die Entgasungsbedingungen (z.B. Gas, Gasfluß und Entgasungstemperatur) mußten ermittelt werden.

- Extraktionsgas Helium

Stickstoff und Helium finden verbreitete Anwendung als Extraktionsgase. Die Löslichkeit von Helium in Wasser ist geringer als die von Stickstoff (He: $0,94 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$,

N_2 : $2,33 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$; Weast et al., 1981). So haben (auch sehr kleine) Heliumblasen eine größere Lebensdauer als Stickstoffblasen der gleichen Größe. Die Entgasung mit Helium ist aufgrund der größeren Zahl von kleinen Gasblasen mit einer relativ größeren Oberfläche effizienter.

- Entgasungsvolumen 100 mL

Die im Meerwasser von anderen Autoren gemessenen Konzentrationen von LHKW lagen in der Regel in einem Bereich von 10 pg/L bis 10 ng/L, in Ausnahmen bis 100 ng/L (Abrahamsson und Klick, 1990; Class und Ballschmiter, 1987, 1988; Fogelqvist, 1982, 1985, 1986; Lovelock, 1973, 1975; Khalil, 1983; Simmonds, 1984; Singh 1983). Die gute Erfassbarkeit dieser Stoffe lag mit einem Elektronen-Einfang-Detektor zwischen 1 pg/Signal bis 1 ng/Signal. Ein Probenvolumen von 100 mL war somit günstig, um auch den unteren Konzentrationsbereich zu erfassen.

- Thermostatisierung der Proben

Die Wassertemperatur in Nord- und Ostsee zeigt starke regionale und saisonale Variationen (etwa 0°C - 25°C). Die Temperatur spielt bei den Gasaustauschprozessen, die der Gasförmig-flüssig-Extraktion zugrunde liegen, eine wesentliche Rolle. Obwohl andere Autoren auf eine Temperaturkontrolle verzichten, sollte eine Thermostatisierung des Entgasungsgefäßes eine Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse sein.

- Partielle Wasserentfernung durch einen integrierten Kühler

Das Entgasungsgefäß (Abb. 3) aus Duran-Glas bestand aus einem Oberteil mit Dimrothkühler, einem Einfüllstutzen und einem Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte (Porosität 2). Diese Teile waren in einen NS 45/40 Kegelschliffkern eingelassen. Als Vorlage diente ein zylindrisches 100 mL Glasgefäß mit einer NS 45/40 Kegelschliffhülse. Die Vorlage wurde gegen den Kopf der Apparatur mit einer Teflonmanschette abgedichtet und mit einer feststellbaren Klammer fixiert. Die Vorlage war mit einer elektronisch geregelten Heizmanschette zur Thermostatisierung der Proben ummantelt.

Eine Vorlage hatte einen Glasstutzen mit Gewinde, auf dem ein Septum mit einer Schraubkappe angebracht werden konnte, um LHKW-Standards zu injizieren.

Entgasungsmethode

Sowohl die Wasserschöpfer als auch der Probennahmezylinder konnten über Schnellkupplungen direkt an die Apparatur angeschlossen werden (Abb. 3). Durch leichten Helium-Überdruck im Probennahmebehälter wurde das Wasser über ein Glasfaserfilter filtriert. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug etwa 1-2 L/h.

Ein Adsorbensröhrchen wurde an das Auslaßrohr des Entgasungsgefäßes angeschlossen. Nachdem etwa 300 mL Filtrat als Vorlauf verworfen worden waren, wurden etwa 100 mL der Probe in das Glasgefäß abgefüllt. Die Heizung wurde eingeschaltet, der Gasstrom mit einem elektronischen Flußmesser überwacht und mit einem Nadelventil auf 100 mL/min eingeregelt. Die Probe wurde in ca. 30 min unter Heliumstrom bis zum Sieden erwärmt und dann noch weitere 30 min unter Sieden entgast (experimentell bestimmt, Extraktionszeiten und Temperaturen, siehe Kap. 2.4.3). Das mit Substanzen beladene Helium wurde über einen Dimroth-Kühler (5°C bis 8°C), der einen großen Teil des Wassers abschied und über das Adsorbensröhrchen geleitet. Durch das wenig polare Adsorbensmaterial Tenax GR wurden eine selektive Adsorption der Substanzen erzielt und der Wasseranteil weiter reduziert.

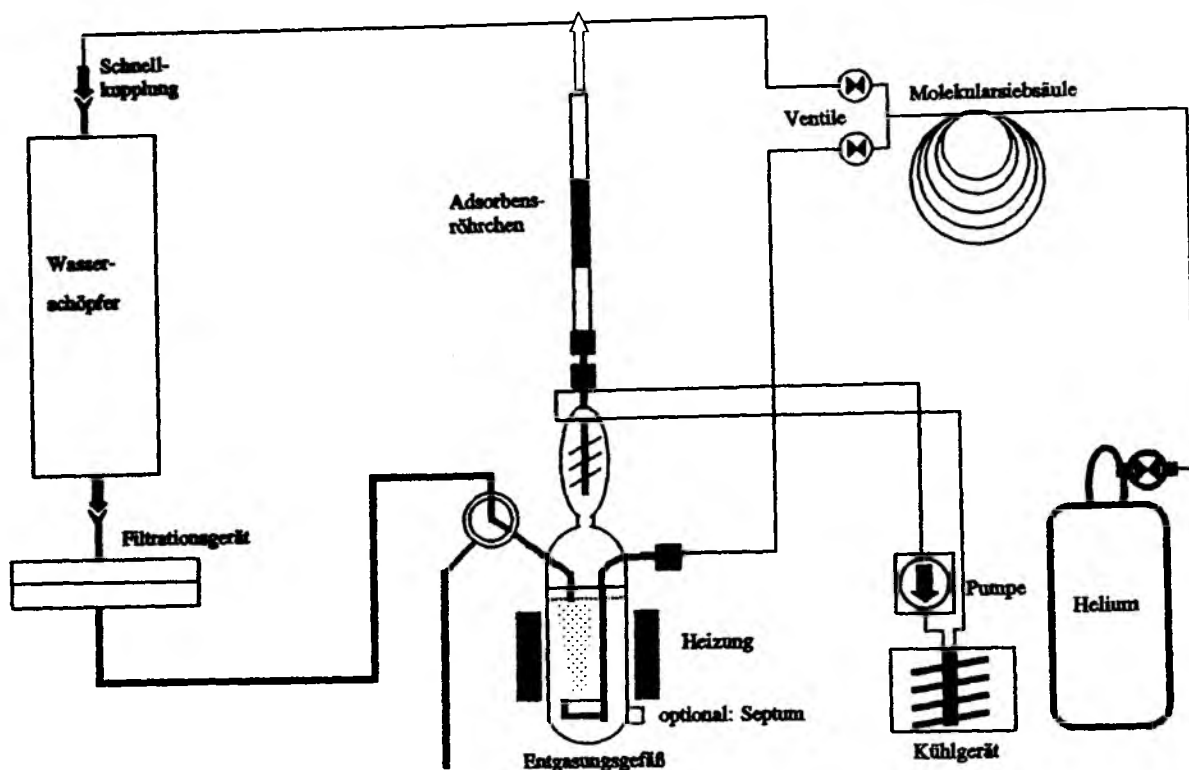


Abb. 3: Entgasungsanlage mit Wasserschöpfer und Adsorbensröhrchen

Um eine Kontamination des Adsorbensröhrchens durch Umgebungsluft während des Entgasens zu verhindern, wurde ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr über das Adsorbensröhrchen gestülpt. So wurde das Adsorbensröhrchen stets von Helium umspült. Nach einer Stunde wurde das Röhrchen entfernt und entweder sofort in den Desorber eingebaut oder in eine Glasampulle eingeschmolzen und bei -20°C gelagert. In der Regel wurden die Analysen innerhalb von 48 Stunden durchgeführt.

2.4.2 Blindwerte

Der Blindwert des Heliums (6 L, entsprach einer Analyse), des Entgasungsgefäßes, des Adsorbensröhrchens und des Desorbers bildeten die Grundlagen für alle weiteren Untersuchungen (Abb. 4). Das Chromatogramm zeigt ein breites Wassersignal bei einer

Retentionszeit von etwa 5 min und drei scharfe Signale zwischen 5 und 8 min. Diese Signale störten nicht, da die untersuchten LHKW Retentionszeiten von über 10 min hatten.

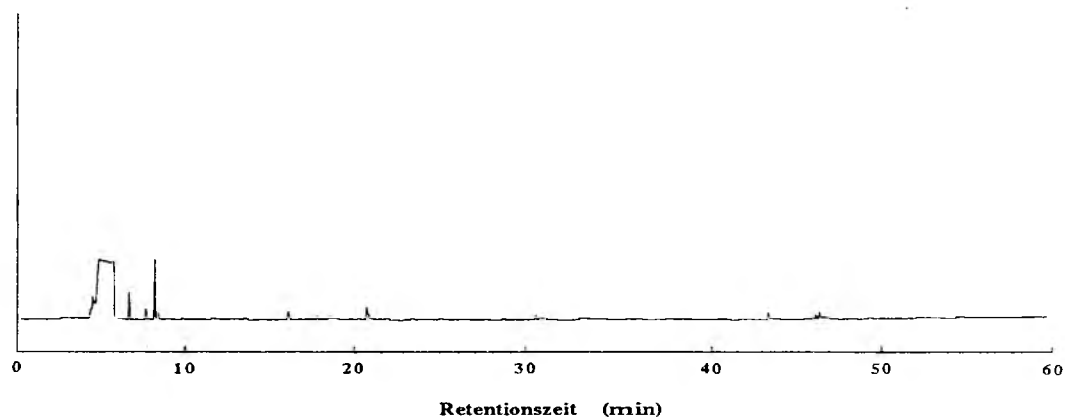


Abb. 4: Chromatogramm einer Blindmessung

Als Vorbereitung einer Versuchsserie wurde im abschließenden Reinigungsschritt der Probennahmezylinder und das Filtrationsgerät mit heißem entgastem Reinstwasser

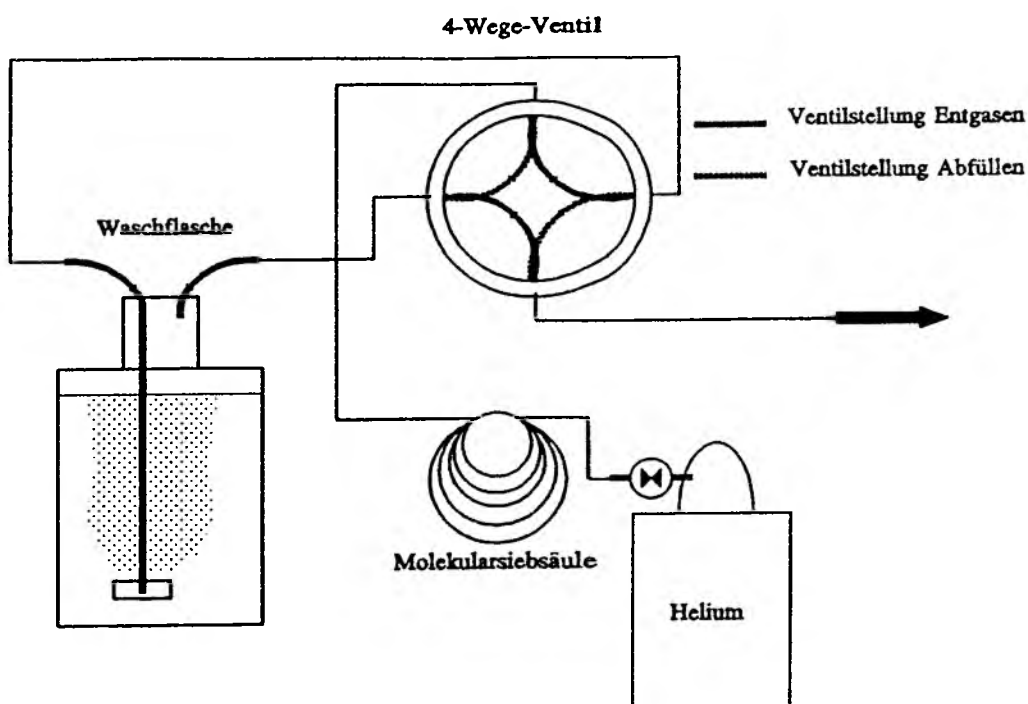


Abb. 5: Herstellung von entgastem Reinstwasser und Abfüllen unter Schutzgasatmosphäre

gespült (Kap. 2.2). Die Verwendung eines 4-Wege-Hahns erlaubte ein Abfüllen unter Ausschluß der Umgebungsluft (Abb. 5). Nach der Reinigung wurden das Filtrationsgerät und das Entgasungsgefäß mit sauberem Helium gespült und eventuelle Substanzreste aus dem Abgas adsorbiert und analysiert. Auf diese Weise konnte die Sauberkeit dieser Geräte überprüft werden. In Meßintervallen wurde die Apparatur vor jeder Probe gründlich mit Helium und dann mit Probenwasser gespült, um Kontamination zu verhindern.

2.4.3 Entgasungseffizienz

Die größere Entgasungseffizienz einer wärmeunterstützten Entgasung gegenüber einer Entgasung bei Raumtemperatur zeigte der folgende Versuch:

Eine filtrierte Ostseewasserprobe wurde eine Stunde bei Raumtemperatur mit

Entgasungsausbeute bei Raumtemperatur

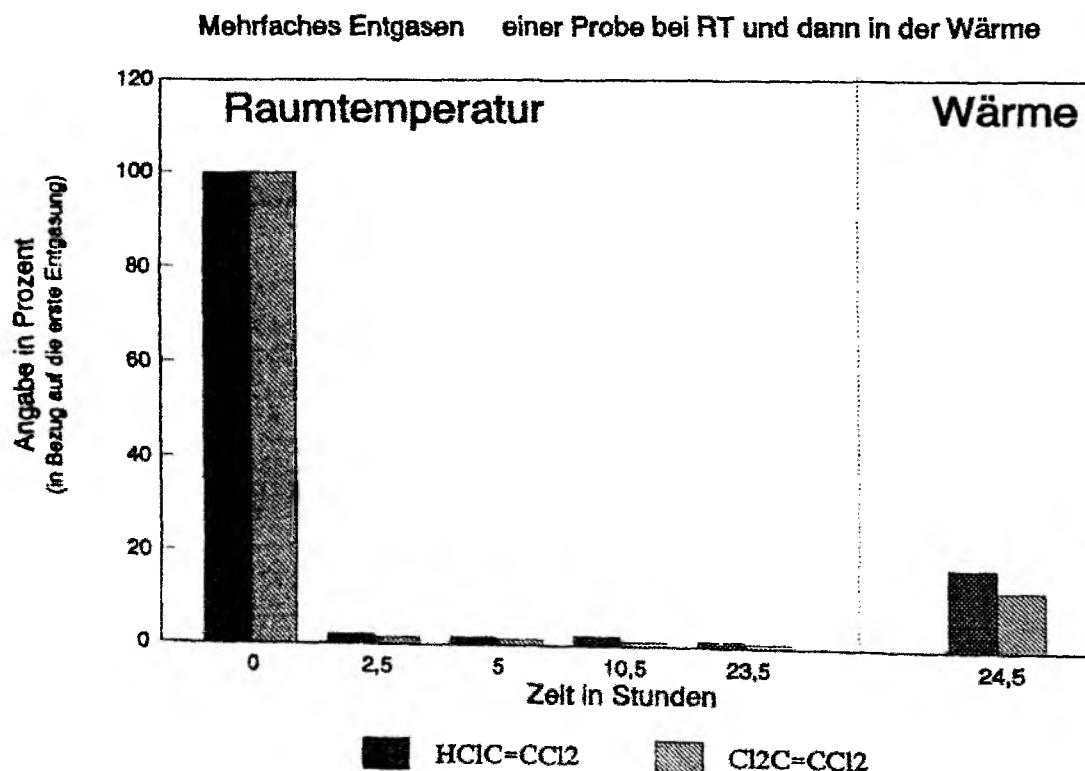
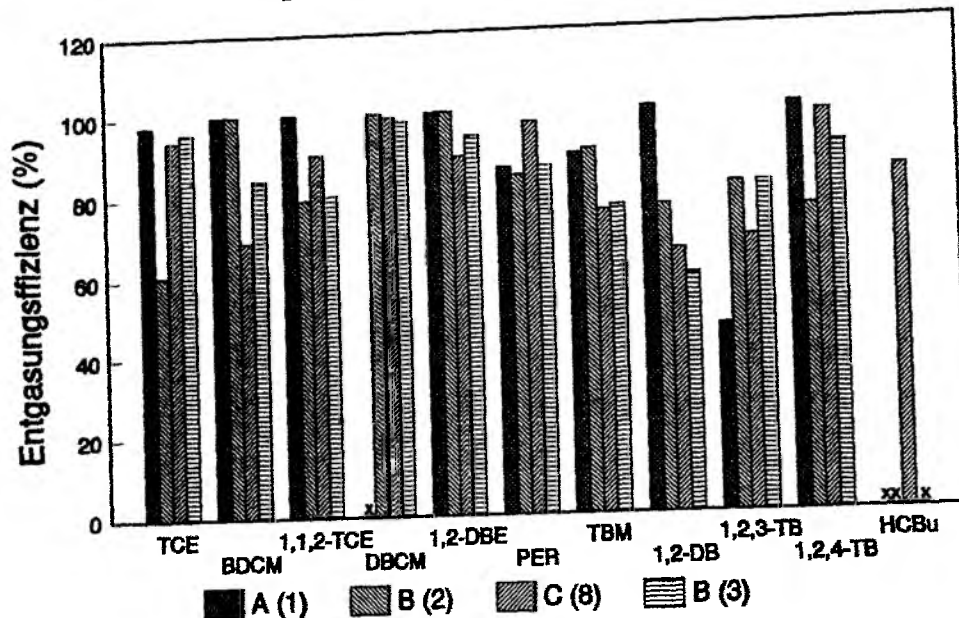


Abb. 6: Entgasung bei Raumtemperatur und unter Erwärmung der Probe

100 mL/min Heliumfluß entgast, eineinhalb Stunden unter minimalem Gasfluß (1-2 mL/min) zur Vermeidung von Kontamination durch Außenluft belassen und erneut mit 100 mL/min Heliumfluß eine Stunde entgast. Dies wurde mit steigender Dauer der Wartepausen noch dreimal wiederholt. Direkt anschließend wurde eine 6. Entgasung wie zuvor, jedoch mit Wärmeunterstützung (Methode B, siehe unten) durchgeführt (Abb. 6). Am Beispiel Trichlorethen und Tetrachlorethen soll die Wirkung von wärmeunterstützter Entgasung deutlich gemacht werden. Schon bei der zweiten Entgasung konnten die beiden Substanzen nur noch im Bereich von wenigen Prozent (bezogen auf die erste Entgasung) nachgewiesen werden. Der sechste Entgasungsschritt unter Erwärmung ergab aber noch z.B. etwa 17 % Trichlorethen und 15 % Tetrachlorethen, bezogen auf die erste Analyse (Abb. 6). Dies belegt, daß eine quantitative Entgasung der vorliegenden Probe nur mit Wärmeunterstützung möglich war. Die Ursache könnte ein Speichervermögen von Kolloiden sein, das in der Wärme verloren geht.

Zur Analyse des Meerwassers wurden ungefähr 100 mL als Probe abgefüllt. Die genaue Bestimmung des Volumens V schloß sich der Analyse an. Zur Bestimmung der Entgasungseffizienz wurden Wasserproben zweimal hintereinander extrahiert. Es wurden verschiedene Verfahren zur Entgasung getestet (Abb. 7).

Entgasungsmethoden



x: nicht nachweisbar

Abb. 7: Entgasungseffizienzen (%) verschiedener Entgasungsmethoden,
 Entgasungszeit und -fluß unter Erwärmung bis zur angegebenen Temperatur
 A: 20 min, 20 mL/min, 75°C / B: 60 min, 100 mL/min, 100°C (nach ca. 30 min
 erreicht) / C: 60 min, 100 mL/min, Ultraschallwasserbad, isotherm 80°C
 erwärmt und dabei mit Helium extrahiert (Anzahl der Proben in Klammern)

2.4.4 Adsorptionseffizienz der Adsorbensröhrchen

Die besonders leicht flüchtigen, höher konzentrierten LHKW Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan konnten mit der hier verwendeten Methode nicht quantifiziert werden, da die Adsorptionseffizienz der Adsorbensröhrchen nicht ausreichte. Andere Adsorbentien auf Aktivkohlebasis zeigten verbesserte Adsorptionseffizienzen, erhöhten aber den Wasseranteil auf ein Vielfaches, der zu einer Verstopfung der Kühlfalle 2 durch Eisbildung führte.

2.5 Die gaschromatographische Trennung von Spurensubstanzen

Die Trennung sehr kleiner Mengen eines Gemisches wenig polarer organischer Moleküle gelingt am besten durch Gaschromatographie. In den letzten Jahrzehnten fanden sowohl gepackte Säulen als auch Kapillarsäulen mit verschiedenen Detektionssystemen (Nunez et al. 1984; Bayer, 1986) für die Analyse leichtflüchtiger Stoffe aus dem wäßrigen Medium Verwendung. Die gepackten Säulen ermöglichen eine gute Trennung schnell eluierender Substanzen, bei einer Kapazität im μg -Bereich pro Substanz. Zur Trennung komplex zusammengesetzter Umweltproben wurden sie in den letzten Jahren weitgehend durch Kapillarsäulen verdrängt. Kapillarsäulen weisen höhere Trennleistungen auf (Tab. 3). So erlauben sie z.B. eine effiziente Trennung von bis zu 100 Substanzen in einem Siedebereich von -24°C bis 267°C (Bianchi et al., 1991).

Tab. 3: Vergleich von gepackten Säulen und Kapillarsäulen in der Gaschromatographie (Freeman, 1981; ergänzt durch Eiceman et al., 1992)

	Gepackte Säulen	Kapillarsäulen
Übliche Längen (m)	1,5 - 6	5 - 100
Innendurchmesser (mm)	2 - 5	0,2 - 0,7
Böden pro Meter	2.500	66.000
Kapazität (ng/Signal)	10.000	50
Filmdicke (μm)	1 - 10	0,05 - 10,0

In den letzten Jahren wurde das Angebot an unterschiedlich polaren Beschichtungen mit verschiedenen Filmdicken vergrößert. Auch wurde die Temperaturstabilität der Kapillarsäulen durch Erhöhung des Vernetzungsgrades verbessert. Es wurden polare Säulen entwickelt, die bis zu einer Temperatur von 430°C stabil sind (Eiceman et al., 1992).

2.5.1 Desorption der beladenen Adsorbensröhrchen und gaschromatographische Trennung der LHKW

Die Desorption der auf den Adsorbensröhrchen angereicherten LHKW wurde mit einem automatischen Desorptionsgerät durchgeführt (Abb. 8). Ein 8-Wege-Ventil stellte die zentrale Schaltstelle des Desorbers dar und leitete das Trägergas (Wasserstoff) und das Desorptionsgas (Helium) in zwei Arbeitsgängen um. Die LHKW wurden mit Helium in der Desorptionskammer vom Adsorbensröhrchen gespült und in der Kühlfalle 1 ausgefroren. In einem zweiten Schritt wurden die LHKW mit dem Trägergas (Wasserstoff) von der Kühlfalle 1 auf die Kühlfalle 2, den Anfang der Kapillarsäule, geleitet. Die Kühlfallen hatten zwei Funktionen.

1. Sie konnten mit flüssigem Stickstoff (Sdp. -196°C), gesteuert von dem Desorber, auf eine definierte Temperatur (-120°C) gekühlt werden. 2. Durch eine geregelte Heizung konnten sie in kurzer Zeit auf eine vorgegebene Temperatur erwärmt werden (Kühlfalle 1: 250°C , Kühlfalle 2: 200°C).

Die LHKW aus 100 mL Meerwasser waren in der Kühlfalle 2 (Volumen 25 μL) auf etwa 1 μL ausgefrorenes Extrakt konzentriert, dies entsprach einer Anreicherung auf etwa das 100.000fache.

Umbau der Desorptionskammer

Ursprünglich wurde das Adsorbensröhrchen in der Desorptionskammer nur an der Gaseinlaßseite mit einem Viton-O-Ring abgedichtet. Da das Adsorbensröhrchen auf diese Weise auch von außen desorbiert wurde, mußten alle Arbeitsgänge mit dem Adsorbensröhrchen umständlich mit einer Pinzette durchgeführt werden, um Kontamination der Proben zu vermeiden.

Nach einem Umbau konnte das Adsorbensröhrchen direkt zwischen zwei abgedichtete Anschlüsse eingebaut werden. Damit waren sowohl Gaseinlaß als auch -auslaß am Adsorbensröhrchen abgeschlossen. Durch ein 10 mm Stahlrohr mit Heizung und Temperaturregelung (250°C) wurde das Adsorbensröhrchen beheizt. Das Adsorbensröhrchen wurde so eingebaut, daß entgegen der Adsorptionsrichtung desorbiert wurde. Dies war erforderlich, um auch die schwerer flüchtigen Substanzen schnell zu eluieren, die sich im vorderen Teil des Adsorbensröhrchens befinden.

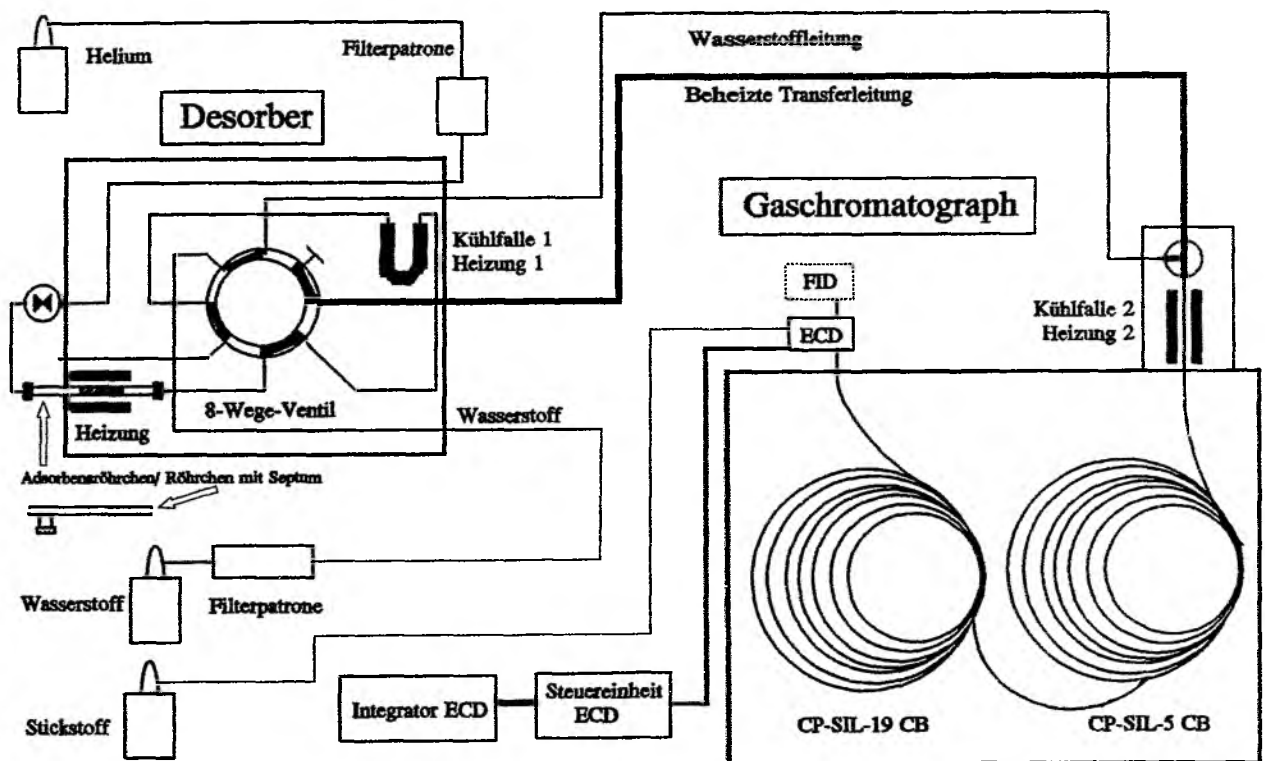


Abb. 8: Der automatische Desorber und der Gaschromatograph mit Detektionssystem

Arbeitsschritte des Desorbers (vgl. Abb. 8)

Ventilstellung schwarz

Die Desorptionskammer wurde auf 250°C erwärmt, in 8 min (mit ca. 200 mL Helium) wurden die Substanzen von dem Adsorbensröhrchen über eine glasgefütterte Stahlleitung erst in das 8-Wege-Ventil und dann in die Kühlfalle 1 (-120°C) geleitet, in der die Substanzen ausgefroren wurden. Das von den Substanzen befreite Helium wurde nach außen abgeführt.

Nachdem die Kühlfalle 2 auf -120°C gekühlt war, wurde das 8-Wege-Ventil umgeschaltet.

Ventilstellung weiß

Der GC-Trärgasstrom wurde über die Kühlfalle 1 und die beheizte Transferleitung (desaktivierte Quarzglaskapillare) umgeleitet. Nun wurde die Kühlfalle 1 auf 250°C erwärmt und die Substanzen in 3 Minuten (mit ca. 10 mL Wasserstoff) auf die gekühlte Vorsäule (-120°C) der Kapillarsäule übertragen.

Anschließend wurde das Ventil in die Stellung 1 zurückgeschaltet und die Trärgasversorgung erfolgte wieder über die unbeheizte Stahlleitung.

Ventilstellung schwarz

Innerhalb einer Minute wurde die Kühlfalle 2 auf 200°C geheizt und die fokussierten Substanzen auf die Kapillarsäule des Gaschromatographen injiziert. In einem abschließenden Reinigungsschritt wurden die Kühlfalle 1 und die Desorptionskammer mit Adsorbensröhrchen 20 Minuten bei 250°C mit 20 mL/min Helium gespült.

Im GC erfolgte die Trennung der Substanzen auf zwei hintereinandergeschalteten Quarzkapillarsäulen unterschiedlicher Polarität. An die Vorsäule (ID 0,53 μm) waren eine unpolare Kapillarsäule (0,32 μm , CP SIL 5 CB) gefolgt von einer polaren Kapillarsäule (0,32 μm , CP SIL 19 CB) gekoppelt. Die wesentliche Trennung der Substanzen erfolgte auf der ersten Säule mit einer Filmdicke von 1,2 μm (100 % Dimethylpolysiloxan). Die Elutionszeiten der Substanzen wurde durch die anschließende polare Kapillarsäule mit einer Filmdicke von 0,2 μm (7 % Cyanopropyl-, 7 % Phenyl-, 85 % Methyl- und 1 % Vinylpolysiloxan) verändert, wodurch die Trennung verbessert wurde.

Der Eingangsdruck des Trärgases (Wasserstoff) in das Säulensystem betrug 120 kPa und führte zu einem Fluß 2,7 mL/min.

Sobald der Desorber die Substanzen in die Kapillarsäule injiziert hatte, wurde das Temperaturprogramm des GC gestartet. Die Temperatur des Ofens wurde zunächst 10 min auf 30°C gehalten. Danach wurde die Temperatur mit 3 K/min auf 120°C und dann mit 6 K/min auf 230°C erhöht und schließlich 2 min bei dieser Temperatur belassen.

2.5.2 Elutionsreihenfolge der LHKW von zwei Säulensystemen

Während der Seereisen wurden ausschließlich die gekoppelten Kapillarsäulen CP-SIL 5 CB (50 m) und CP-Sil 19 CB (50 m) verwendet. Trotz des hohen Auflösungsvermögens der Säulen waren Koelutionen von LHKW mit andern ECD-aktiven Substanzen nicht ganz auszuschließen. Klarheit, ob Koelutionen vorlagen, sollte eine Kapillarsäule mit anderen Trenneigenschaften bringen. Für diese Vergleichsmessungen wurde die Säulenkombination gegen eine Quarzkapillarsäule ausgetauscht, die von der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) für die Trennung von LHKW empfohlen wird (VOCOL, 105 m, ID 0,53). Das Temperaturprogramm und der Trägergasfluß wurden experimentell optimiert. Der Eingangsdruck des Trägergases (Wasserstoff) in die Säule betrug 65 kPa und führte zu einem Fluß von 10 mL/min Wasserstoff. Die Starttemperatur betrug 30°C; mit 1 K/min wurde auf 50°C, mit 3 K/min auf 110°C und schließlich wurde mit 6 K/min auf 230°C erwärmt und die Endtemperatur 5 min beibehalten.

Den Gaschromatogrammen der Meerwasserproben auf der Säulenkombination lag stets ähnliche relative Konzentrationsverhältnisse zugrunde. Ohne Koelutionen sollten sich diese auf der VOCOL-Säule wiederfinden.

Mit Standards wurden die Elutionsreihenfolgen der LHKW auf den beiden Säulensystemen bestimmt und die Signalvertauschungen festgestellt (Tab. 4).

Tab. 4: Elutionsreihenfolgen der LHKW auf der Kapillarsäulenkombination CP-SIL 5 CB - CP-SIL 19 CB bzw. der Kapillarsäule VOCOL und die Zuordnung der Signale

LHKW	5CB-19CB RT (min)	VOCOL RT (min)
Bromchlormethan	13,29	14,92
2,2-Dichlorpropan	13,64	15,19
Trichlormethan	13,88	16,00
2-Brom-2-methylpropan	14,29	16,90
1,2-Dichlorethan	15,92	17,96
1,1,1-Trichlorethan	16,19	19,10
1,1-Dichlorpropen	17,23	19,29
Tetrachlormethan	17,79	20,69
2-Iodpropan	17,83	21,70
Dibrommethan	20,23	24,14
Trichlorethen	20,75	26,80
Bromdichlormethan	20,99	26,99
Chloriodmethan	21,99	27,14
1-Iodpropan	21,99	27,55
1-Brom-2-chlorethan	22,35	28,33
1-Brombutan	23,12	29,51
cis 1,3-Dichlorpropen	23,81	29,79
trans 1,2-Dibromethan	24,05	29,80
2-Brom-2-methylbutan	24,61	30,19
1-Brom-2-buten	24,73	30,54
trans 1,3-Dichlorpropen	25,73	31,27
Bromtrichlormethan	25,90	33,01
1,1,2-Trichlorethan	26,30	33,25
cis 1,2-Dibromethen	26,72	34,03
1,3-Dichlorpropan	27,19	34,56
2-Iodbutan	27,28	35,29
Dibromchlormethan	28,30	35,30
1,2-Dibromethan	29,03	36,73
Tetrachlorethen	30,28	37,79
1,1,1,2-Tetrachlorethan	32,94	40,46
2,3-Dibrompropen	34,05	43,07
Tribrommethan	35,31	44,91
1,4-Dichlorbutan	36,78	45,12
1,1,2,2-Tetrachlorethan	37,22	45,36
Diiodmethan	37,23	45,87
1,2,3-Trichlorpropan	37,66	46,49
1,3-Dibrompropen	39,30	47,59
1-Bromhexan	39,46	48,38
1-Chlor-2-iodpropan	40,45	49,26
1,3-Diiodpropan	50,57	58,00
1,2,4-Trichlorbenzen	52,64	58,22
1,2,3-Trichlorbenzen	54,02	58,41
Hexachlorbutadien	54,40	59,67

Die Substanzen wurden in unterschiedlicher Weise von den beiden Säulensystemen eluiert (Tab. 6). Weiterhin wurde festgestellt, daß die Signale auf der VOCOL-Säule deutlich breiter waren. Die Signale waren nicht gleichmäßig über das Chromatogramm verteilt, sondern konzentrierten sich in der zweiten Hälfte des Chromatogramms womit die Trennleistung für langsam eluierende Substanzen aus Umweltproben nicht ausreichend war.

Es standen keine Gaschromatogramme einer Wasserprobe auf beiden Säulensystemen zur Verfügung. Aufgrund der sehr ähnlichen Zusammensetzung des Meerwassers an LHKW in einem Meeresgebiet und einer Jahreszeit konnten auch zwei verschiedene Oberflächenwasserproben aus der Kieler Förde verglichen werden. Die Konzentrationen der LHKW, TCE, DBCM, 1,2-DBE, PER und TBM waren bei der Wasserprobe vom 26.2.93 höher; beide Proben zeigten aber die gleichen Konzentrationsverhältnisse auf den beiden Säulensystemen. Koelutionen mit anderen ECD-aktiven Substanzen waren somit unwahrscheinlich.

Mustervergleich auf zwei Säulensystemen

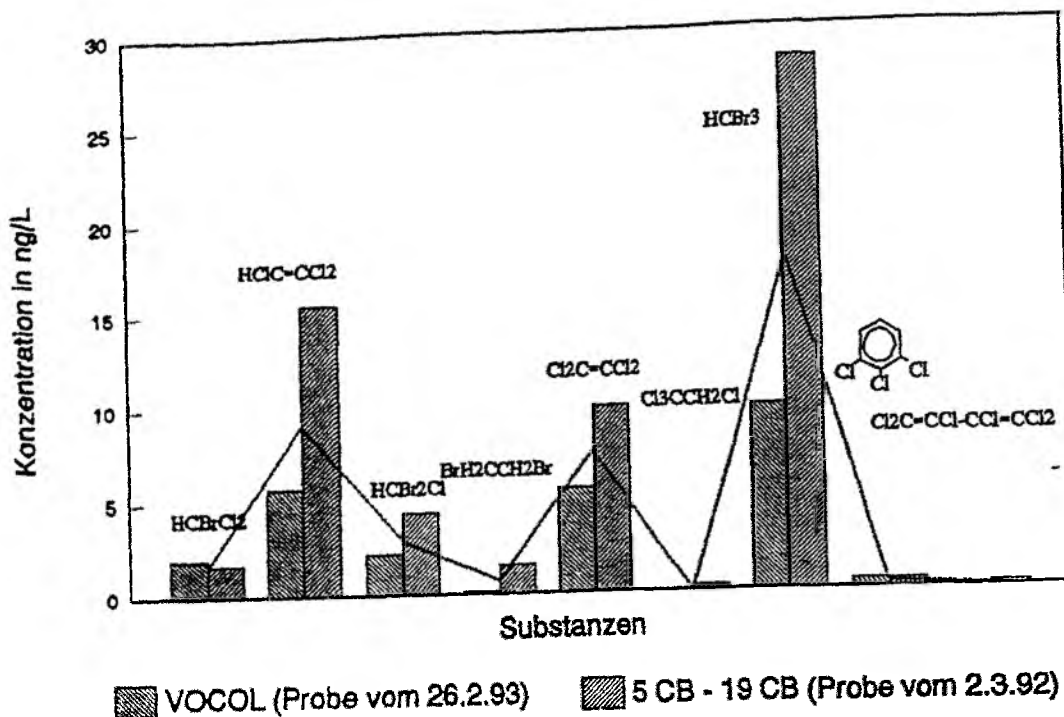


Abb. 9: Vergleich zweier Säulensysteme anhand ausgewählter Substanzen

2.6 Der Elektronen-Einfang-Detektor

Der Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) wurde 1960 von Lovelock und Lipsky als ein qualitativ arbeitendes Detektionssystem entwickelt. In der Ionisationskammer des Detektors konnten elektronenaffine Gase durch Elektroneneinfang nachgewiesen werden. Schon kleine Stoffmengen einer unbekannten Substanz ergaben ein charakteristisches geformtes Signal, das es erlaubte, die funktionelle Gruppe (Ester, Ether, Alkohol und Halogenkohlenwasserstoff) zu erkennen. Der ECD wurde in einer veränderten Version zur quantitativen Bestimmung von halogenierten Verbindungen verwendet (Lovelock,

1961). Die stark unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors gegenüber den Substanzklassen wurde nun genutzt, die besonders elektronenaffinen Halogenkohlenwasserstoffe selektiv aus einem Gemisch neben anderen Substanzen nachzuweisen. Dieser ECD fand anfänglich verbreitet Verwendung und wies zwar eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität auf, konnte aber zum Teil fehlerhafte oder falsche Ergebnisse aufgrund von hohen Ladungskonzentrationen vor den Elektroden liefern (Lovelock, 1963). In den folgenden Jahren wurde der ECD zu einem geeigneten Detektionssystem zur Quantifizierung von Spurensubstanzen in Umweltproben weiterentwickelt. So wurde seine absolute Empfindlichkeit weiter erhöht und die Linearität des Meßbereichs weiter ausgedehnt; ein zu schnelles Erreichen des Sättigungsbereichs in der Ionisationskammer wurde verhindert. Eine deutlich kleinere Meßzelle mit konzentrischer Elektrodenanordnung wurde von Shahin und Lipsky (1963) vorgestellt. Üblicherweise wurde eine Gleichspannung zwischen den Elektroden angelegt; mit einer zusätzlichen Wechselspannung konnte eine Steigerung der Empfindlichkeit und Ausdehnung des linearen Meßbereichs erreicht werden (Smith und Merritt, 1962). Mit der Puls-Methode gelang eine weitere Verbesserung. Der Ionisationskammer wurde dabei nach einem kurzen Spannungspuls Zeit gegeben, ins elektrostatische Gleichgewicht zurückzugelangen, bevor eine neuer Spannungspuls zwischen den Elektroden erzeugt wurde (Lovelock, 1963). Eine Verbesserung der Puls-Methode führte zu einer Linearität des Detektors über mehr als vier Zehnerpotenzen und einer weiter erhöhten Empfindlichkeit (Maggs et al. 1971).

Aufbau und Funktion des ECD

Der ECD besteht aus einer thermisch und elektrisch isolierten Ionisationskammer, die, auf konstante Temperatur beheizt, mit einem gleichmäßigem Stickstoffstrom gespült wird. Um eine zylindrische Edelstahlanode ist coaxial eine zylindrische Edelstahlkathode angeordnet, auf der elektrolytisch eine dünne Schicht radioaktiven ^{63}Ni (β -Strahler) abgeschieden wurde. Treffen diese energiereichen Elektronen (β^-) auf Stickstoffmoleküle, so entstehen nach dem Mechanismus (1.1) Sekundärelektronen.

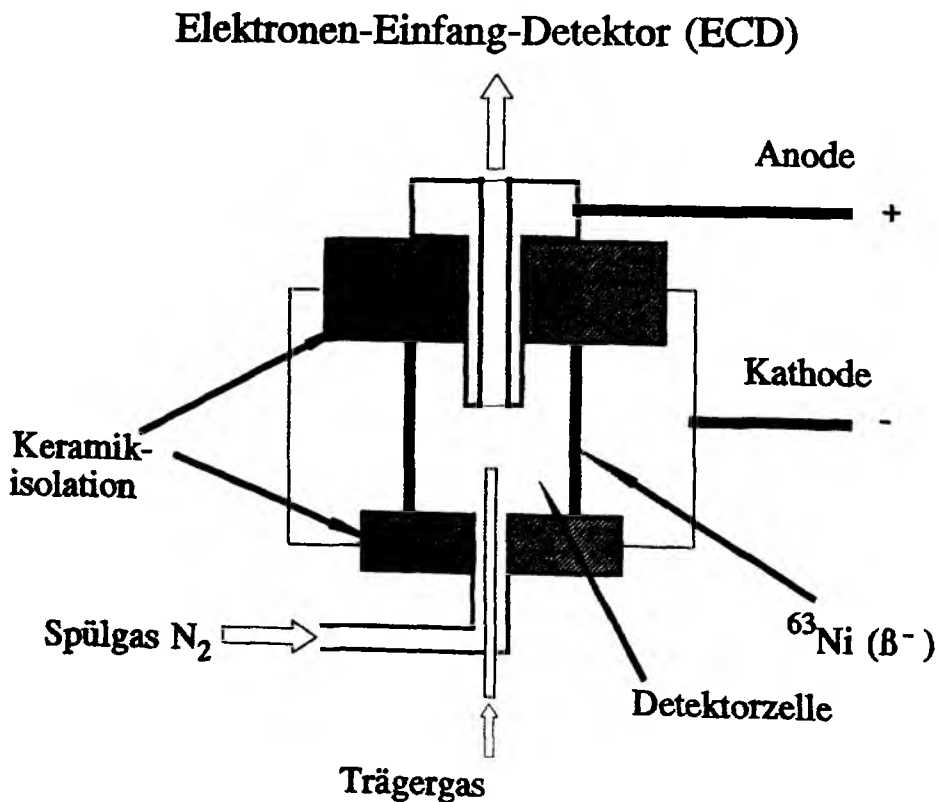


Abb. 10: Schema des Elektronen-Einfang-Detektors

Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode (typisch 30-50 V) erzeugt einen Strom in der Größenordnung von einigen Nanoampere. Dicht unter der Anode endet

die Kapillarsäule, aus der in einem konstanten Trägergasstrom (Wasserstoff) die zu untersuchenden Substanzen (AB) in die Detektorzelle eingetragen werden. Die elektronenaffinen Substanzen AB reagieren mit den Elektronen und erniedrigen den Strom (1.2). Die ionisierte Substanz AB^+ kann nach (1.3) zerfallen.

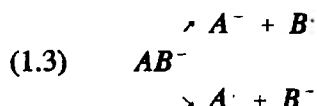
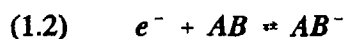
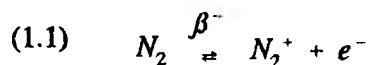


Abb. 11: Reaktionsmechanismen in der Detektorzelle eines ECD

Um die Ausbildung von Raumladungen vor den Elektroden zu verhindern, liegt die Spannung nicht kontinuierlich an. Spannungspulse werden durch spannungsfreie Zeiten unterbrochen. Bei typischen 10.000 Impulsen pro Sekunde (10 kHz) mit einer Breite von $1 \mu s$ ergibt sich ein Verhältnis von Pausenzeiten zu Zeiten anliegender Spannung von 99:1. Die Elektronen weisen eine etwa 100mal höhere Mobilität als negativen Ionen auf und bestimmen die Stromstärke in den Zeiten anliegender Spannung. In den Zeiten zwischen den Impulsen steigt die Anzahl der freien Elektronen wieder an, und den elektronenaffinen Molekülen AB wird Gelegenheit gegeben, diese einzufangen (1.2). Die Empfindlichkeit des Detektors für Substanzen hängt von deren Zusammensetzung und Struktur ab. Zwischen dem Halogenkohlenwasserstoff Tetrachlormethan und dem unsubstituierten Kohlenwasserstoff Ethan beobachtet man ein Signalverhältnis von etwa 6 Größenordnungen; die gleichen Stoffmengen 1,2,3- zu 1,2,4-Trichlorbenzen erzeugen Signale im Verhältnis von 3:2.

Als Meßparameter bieten sich grundsätzlich zwei Größen an:

1. Meßgröße Pulsfrequenz, Spannung und Strom bleiben konstant (Constant Current - Modus): Die nachgeregelte Pulsfrequenz wird gemessen, die bei vorgewählter Puls-spannung einen konstanten Strom aufrecht erhält .

2. Meßgröße Stromstärke, Spannung und Frequenz bleiben konstant (Constant Frequency - Modus): Bei gegebener Pulsspannung und -frequenz ändert sich die gemessene Stromstärke.

Tab. 5: Parameter des ECD im Constant Current - Modus für die Säulenkombination und die VOCOL-Säule

	5 CB - 19 CB	VOCOL
Spülgas N ₂ (mL/min)	40	40
Pulsspannung (V)	30	50
Pulsbreite (µs)	1	1
Stromstärke (nA)	1,20	1,00
Trärgas H ₂ (mL/min)	2,7	10

Die elektronisch nachgeregelter Frequenzsignale wurden an einen Integrator übertragen, der die Gaschromatogramme ausdrückte, die Signalflächen integrierte und die Daten an ein Diskettenlaufwerk weiterleitete.

2.6.1 Identifizierung der ECD-Signale in den Meerwasserproben

Die Identifizierung der ECD-Signale erfolgte mit 62 Reinsubstanzen der LHKW. Weiterhin standen 6 ausgewählte Mischstandards zur Verfügung, die für die Umweltanalyse von flüchtigen Kohlen- und Halogenkohlenwasserstoffen in Wasser (Trinkwasser) von der US EPA (Umweltbehörde der Vereinigten Staaten) empfohlen werden.

Die Mischstandards (VOC 1-6 MIX, methanolische Lösungen von Substanzen mit 2000 µg/ml pro Substanz) enthielten jeweils 6 bis 12 einfach zu trennende Komponenten. Aus den einzelnen Mischstandards (VOC 1 MIX - VOC 6 MIX) wurden Verdünnungen in Pentan im Bereich von 10 bis 2000 pg/µL hergestellt. Auch wurde ein Gesamtstandard aus den Mischstandards VOC 1-6 MIX hergestellt. Für die Injektion von Standards wurde ein Glasrohr mit Septum (Abb. 8) verwendet, das analog den Adsorbensröhrchen in die Desorberkammer der Desorbereinheit eingebaut war. So erfolgte der Transfer der injizierten Substanzen ebenso wie die der desorbierten über die zwei Kühlfallen und erst dann auf die Kapillarsäule. Zur routinemäßigen Überprüfung der Analytik - Funktion

der Desorbereinheit, Trennleistung der Säulen und Empfindlichkeit des Detektors - wurden Verdünnungen in Pentan mit Gehalten von z.B. 100, 200, und 400 pg/ μ L verwendet.

Zur Bestimmung der Retentionszeiten der LHKW auf den Säulensystemen CP-SIL 5 CB - CP SIL 19 CB bzw. VOCOL wurden Standards jeweils einer Komponente oder Mischungen von 2-4 Komponenten verwendet. Dafür war es nicht erforderlich, Verdünnungen genau definierten Gehalts herzustellen. So wurden die Reinsubstanzen auf etwa das 2.000.000fache Volumen verdünnt, was einen Gehalt von etwa 0,5-1 ng/ μ L pro Substanz ergab. Die besondere Konstruktion des Desorbers ermöglichte es, auch Gasphasen der Reinsubstanzen zu injizieren. Dazu wurden mit einer Spritze 0,1-0,5 μ l der Gasphase, direkt oberhalb der Flüssigkeit abgesaugt, mit Luft auf mehrere Mikroliter verdünnt und sofort injiziert. Der für die Kapillarsäule und die Detektion störende Sauerstoff (Oxidation der stationären Phase bzw. Bildung von O_2^-) wurde durch zwei fokussierende Schritte des Desorbers von den Substanzen abgetrennt.

Mit den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen für die Säulenkombination (Kap. 2.5.1) wurden die Gaschromatogramme in 60 min aufgezeichnet. Dichlormethan wurde mit einer Retentionszeit von 8,1 min und Hexachlorbutadien mit einer Retentionszeit von 54,4 min eluiert. Durch die hochauflösende Säulenkombination in Verbindung mit dem ECD, war es möglich, die LHKW fast selektiv aus dem Gasförmigflüssig-Extrakt der Meerwasserproben zu detektieren. In fast allen Fällen konnten die nachgewiesenen LHKW getrennt und identifiziert werden.

2.7 Standardzugabe und Kalibrierung

Für die Kalibrierung und Standardzugabe wurden die Mischstandards VOC 1-6 MIX als methanolische Verdünnungen angesetzt, um eine gute Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. So konnten in Meerwasserproben oder in entgaste Meerwasserproben Standards injiziert werden und eine schnelle Verteilung der Substanzen im Wasser angenommen werden. Aus den Stammlösungen wurde eine Eichreihe im Bereich von 1 pg/ μ L bis 2000 pg/ μ L (1, 4, 10, 20, 40, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 pg/ μ L) hergestellt und in 50- μ L-Glasampullen abgefüllt.

Für die Erstellung von Eichkurven wurde von ECD-aktiven Substanzen befreites Meer-

wasser mit Standards versetzt und analog den Proben analysiert. Dazu wurden 100 mL filtriertes Meerwasser in ein Entgasungsgefäß mit Septum abgefüllt. Unter einem Gasstrom von 100 mL/min wurde das Meerwasser ca. fünf Stunden unter Sieden entgast. Nach dem Abkühlen wurden zwischen 0,90 und 1,10 $\mu\text{L} \pm 0,03 \mu\text{L}$ einer Eichlösung mit einer gasdichten Spritze injiziert und die Extraktion analog der Probenextraktion durchgeführt (Abb. 12a). Das Chromatogramm zeigt geringe Mengen nicht identifizierte Substanzen die mit "u" markiert sind.

In der Praxis hatten sich jeweils 5 Eichpunkte zur Kalibrierung der Substanzen bewährt (z.B.: 40, 100, 400, 600, 1000 pg/ μL). 5 Eichpunkte pro Substanz stellten eine gute Basis für eine Anpassung einer Eichkurve dar, und der Zeitaufwand von 8 Stunden für eine Eichung war während der Seereisen noch vertretbar.

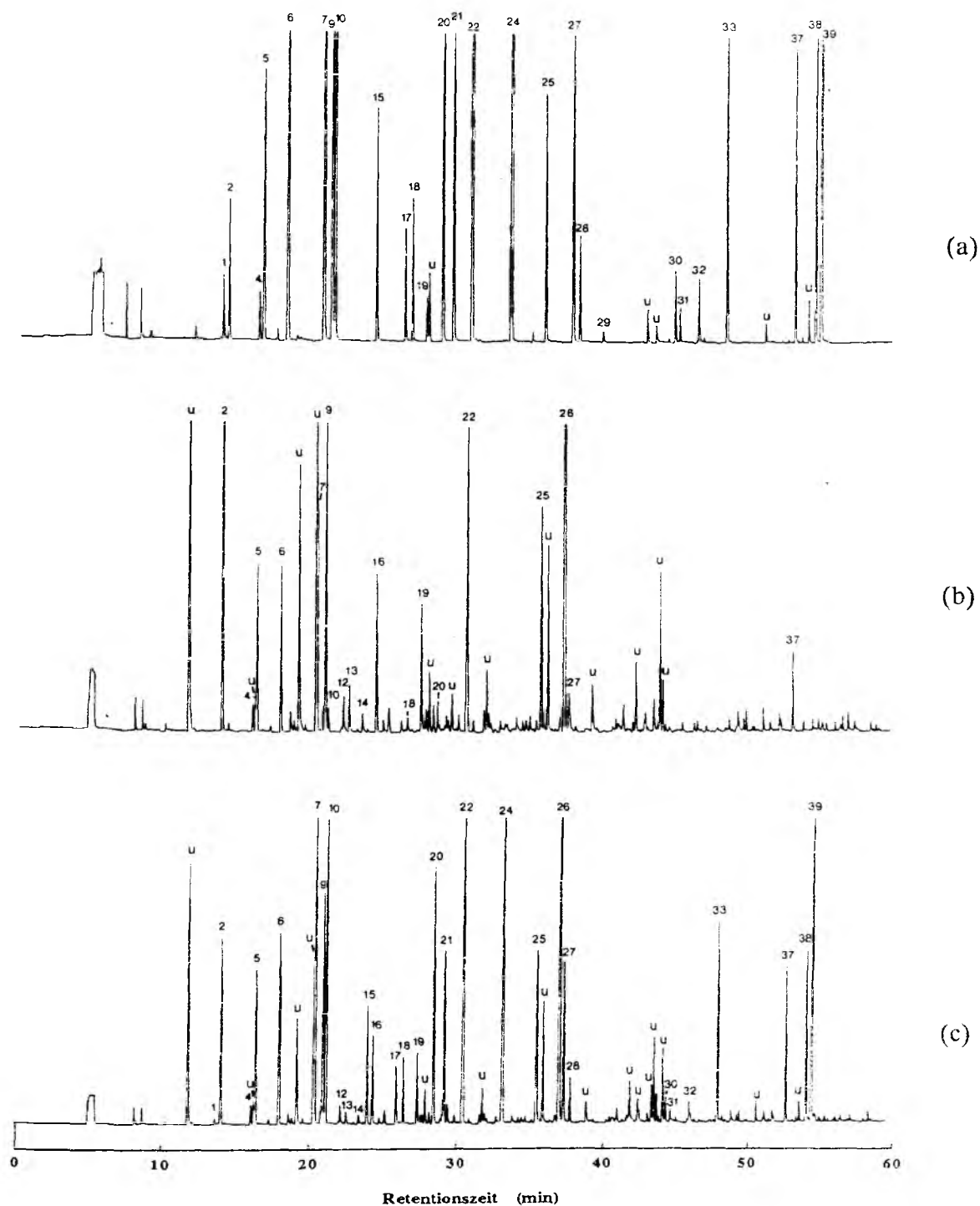
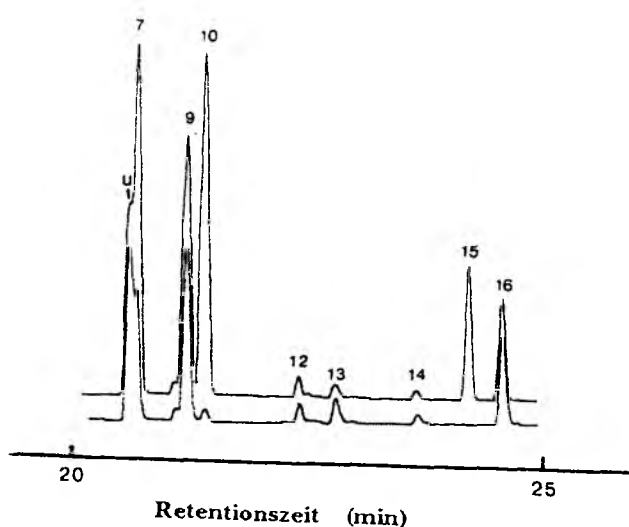


Abb. 12: Chromatogramme: (a) LHKW aus dem Mischstandard (1 ng/Substanz); (b) Meerwasserprobe: Bornholm Tief, 40 m Tiefe; (c) Meerwasserprobe (Bornholm Tief, 40 m) mit Standardzugabe (1 ng/Substanz), in zweifacher Abschwächung dargestellt; Signalzuordnung (Tab. 6, Seite 61)

Proben konnten auch mit internem Standard versetzt werden (Abb. 12c). Dazu wurde das Entgasungsgefäß mit Septum verwendet. Eine Zuordnung der Signale des Probenchromatogramms (Abb. 12b) war auf diese Weise einfach und eindeutig.

Ausschnitte der Chromatogramme von Abb. 12b und 12c wurden übereinandergelegt, um beispielsweise das Dibrommethan-Signal zu identifizieren (Abb. 13).

Das Chromatogramm der Probe zeigte ein starkes Signal (u) mit einer kleinen Schulter (7). Durch das zweite Chromatogramm mit Standardaddition wurde die Schulter als das Dibrommethan-Signal erkannt.



*Abb. 13: Identifizierung des Dibrommethan Signals mit der Methode der Standardzugabe
u: unbekannte Substanz*

2.8 Kalibrierung

Aus den gewonnenen Eichpunkten mußte für jede Substanz eine Eichkurve berechnet werden, um die Streuung der Eichpunkte auszugleichen und Interpolationen zwischen den Meßpunkten zu ermöglichen. Es wurden zwei verschiedene Modelle der Anpassung verwendet. Formel (3.1) stellt die Anpassung einer Geraden an die Meßpunkte dar. Die Koeffizienten b_1 und b_0 wurden mit linearer Regression berechnet.

$$(3.1) \quad \bar{A} = b_1 \cdot \bar{M} + b_0$$

\bar{A} : *Angepaßte Signalfläche*

\bar{M} : *Angepaßte Substanzmenge*

b_0 : *A-Achsenabschnitt*

b_1 : *Geradensteigung*

Hochchlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethen und Hexachlorbutadien waren noch in besonders niedriger Stoffmenge mit einem ECD detektierbar. So wichen die Eichkurven dieser Substanzen im Bereich höherer Stoffmengen von einem linearen Verlauf ab. Hier ließen sich mit Exponentialfunktionen (3.2) gute Anpassungen über den gesamten Konzentrationsbereich erzielen. Die exponentielle Abhängigkeit ließ sich leicht linearisieren (3.3). Aus (3.3) ließen sich die Koeffizienten b_1 und b_0 mit linearer Regression berechnen.

$$(3.2) \quad \bar{A} = b_0 \cdot \bar{M}^{b_1}$$

$$(3.3) \quad \lg \bar{A} = b_1 \cdot \lg \bar{M} + \lg b_0$$

\bar{A} : *Angepaßte Signalfläche*

\bar{M} : *Angepaßte Substanzmenge*

$\lg b_0$: *Achsenabschnitt der $\lg A$ -Achse*

b_1 : *Steigung*

Mit den ermittelten Probenvolumina V , den Entgasungseffizienzen E , den Koeffizienten b_1 und b_0 und den bestimmten Signalflächen der einzelnen Substanzen in den Proben ließen sich die Wasserkonzentrationen nach den Formeln (3.4) und (3.5) berechnen.

$$(3.4) \quad K = \frac{A - b_0}{b_1} \cdot \frac{1}{E \cdot V} \quad ; \text{ lin. Ansatz}$$

$$(3.5) \quad K = \left(\frac{A}{b_0}\right)^{\frac{1}{b_1}} \cdot \frac{1}{E \cdot V} \quad ; \text{ exp. Ansatz}$$

K : Wasserkonzentration (ng/L)

A : Signalfläche

E : Entgasungseffizienz

V : Probenvolumen (L)

Eichungen mußten etwa jede Woche vorgenommen werden. Über längere Zeiträume wurde eine Veränderung der Empfindlichkeit des ECD beobachtet.

Die Kalibrierung der Proben der Seereise Alkor 17 wurde mit spezieller Software zur Auswertung von Chromatogrammen durchgeführt. Für jede Substanz wurde geprüft, ob eine lineare Anpassung möglich, oder eine exponentielle Anpassungen an die Eichpunkte erforderlich war. Die Proben von den Seereisen Alkor 20 und Alkor 32 wurden mit MATLAB-Routinen kalibriert. Für die Proben-Kalibrierung der Seereise Alkor 20 wurde die exponentielle Anpassung gewählt. Die exponentielle Anpassung geht für den Fall $b_1=1$ in die lineare Anpassung über, so daß für alle Substanzen eine gute Anpassung über den gesamten Kalibrationsbereich mit der Formel (3.5) erzielt wurde. Die Eichung der Alkor 32 Proben wurde für alle Substanzen nur im linearen Bereich mit Eichgeraden durchgeführt. Aus den Formeln (3.2) und (3.3) wurden die Koeffizienten mit linearer Regression berechnet und zur Kontrolle die Eichpunkte mit der angepaßten Funktion graphisch dargestellt. So konnten die Güte der Anpassung geprüft, Ausreißer erkannt und die Koeffizienten ohne die Ausreißer neu berechnet werden.

2.8.1 Definition der theoretischen Nachweisgrenze der LHKW

Die Nachweisgrenze wird hier als ein Signal definiert, welches in der dreifachen Intensität über das Rauschen des Detektionssystems hinausragt. Die Integration eines Signals mit dem Verlauf einer Gausskurve und einer Signalthöhe, die etwa der 3fachen Rauschamplitude entsprach, ergab die Fläche von ca. 10.000 Flächeneinheiten (FE in μVs).

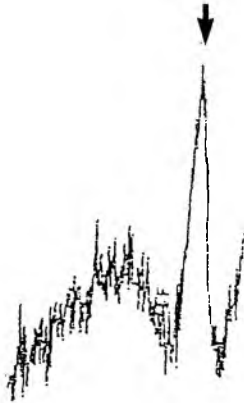


Abb. 14: Signal an der Nachweisgrenze (1,2-Dichlorethan, 16.1 min Retentionszeit, ca. 10.000 Flächeneinheiten).

Die Kalibrierung des Signals an der Nachweisgrenze mit den ermittelten Eichkurven ergab die absolute Detektionsgrenze für jede Substanz. Diese Werte entsprachen den Detektionsgrenzen pro Probe (100 mL) und wurden auf Detektionsgrenzen pro Liter Meerwasser umgerechnet.

Tab. 7: Theoretische Nachweisgrenzen der LHKW

Substanzen	in pg/L
Trichlorethen	0,012
Bromdichlormethan	0,11
1,1,2-Trichlorethan	16
Dibromchlormethan	7,7
1,2-Dibromethan	0,3
Tetrachlorethen	0,0001
1,1,1,2-Tetrachlorethan	0,003
Tribrommethan	72
1,2-Dichlorbenzen	240
1,2,4-Trichlorbenzen	2,0
1,2,3-Trichlorbenzen	0,25
Hexachlorbutadien	0,0007

Das in Abb. 14 dargestellte Signal wurde mit einer um ein vielfaches empfindlicheren Schreibereinstellung aufgezeichnet, als für die Umweltproben sinnvoll gewesen wäre. Auf die Integration von sehr kleinen Signalen wurde verzichtet. So wurden von vornherein Signale mit einer Fläche kleiner als 100.000 FE nicht ausgewertet. Stoffmengen von unter 1 pg pro Signal wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Der Bereich der detektierten Signalfächen erstreckte sich über drei Größenordnungen. Um die für diese Arbeit definierte Nachweisgrenze zu veranschaulichen, wurde der folgende Test durchgeführt: Eine methanolische Verdünnungsreihe mit 0 pg (Prozedurblank), 1 pg, 4 pg und 10 pg je Substanz wurden in entgasetes Meerwasser injiziert und jeweils mehrfach der normalen Entgasungsprozedur unterzogen. In Abb. 15 sind die integrierten Signalfächen den Substanzmengen zugeordnet. Die hochchlorierten LHKW sind im Bereich von 1 pg noch gut detektierbar, wogegen die chlorierten Benzene und die bromierten LHKW höhere Nachweisgrenzen aufweisen. Trichlorethen weist einen problematischen Blindwert in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich auf. In Umweltproben wurden etwa 100fach höhere Substanzmengen Trichlorethen pro Probe gefunden, so daß der Blind-

wert keine Bedeutung hatte.

Nachweisgrenze

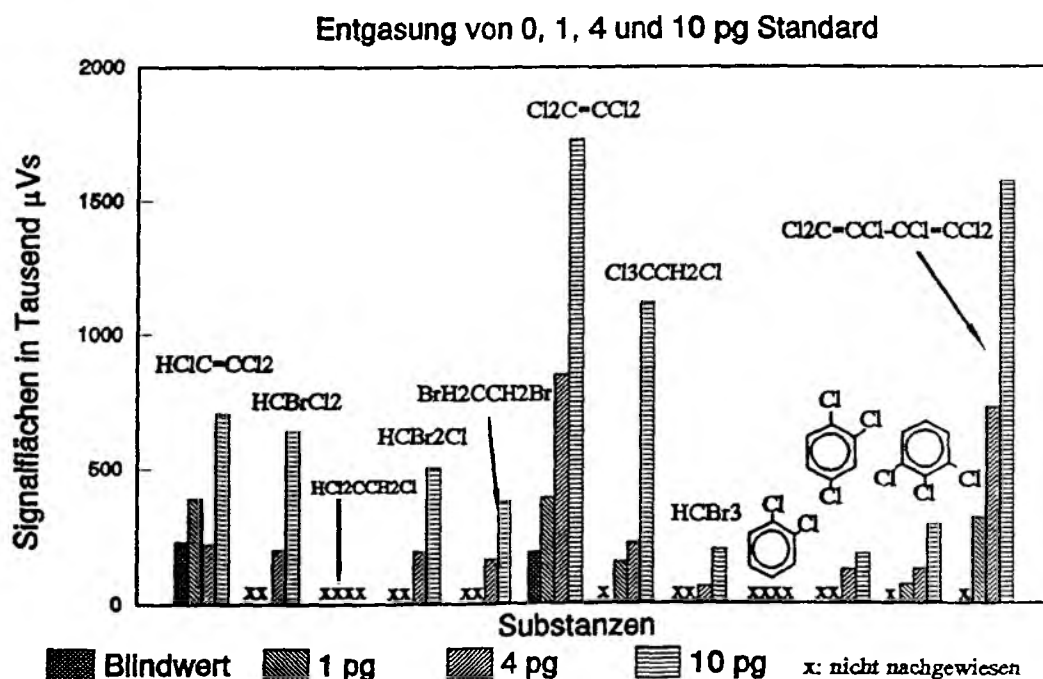


Abb. 15: Die Nachweisgrenze der Methode mit Mischstandards praktisch bestimmt

2.8.2 Reproduzierbarkeit der Probenchromatogramme

Um die Reproduzierbarkeit der Probenaufarbeitung zu bestimmen, wurde eine Wasserprobe aus dem Oberflächenbereich der Kieler Förde in sechs Glasflaschen blasentfrei abgefüllt. Die Parallelproben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. Innerhalb von 10 Stunden wurden alle Proben extrahiert und mit GC-ECD analysiert. Die Fläche der detektierten Signale hängt von den eingestellten Bedingungen des ECD, der Menge, der Zusammensetzung und der Struktur der detektierten Moleküle ab (Kap. 2.6). Die Reproduzierbarkeiten der Signale sind durch die Standardabweichungen der Signal-

flächen von den Parallelproben definiert. Es wurden gute bis sehr gute, für 1,2-Dichlor-1,2,3-Trichlorbenzen und Hexachlorbutadien befriedigende Reproduzierbarkeiten ermittelt (Tab. 8).

Tab. 8: Reproduzierbarkeit der Signalflächen der LHKW einer Umweltprobe

Substanzen	% (n=6)
Trichlorethen	15
Bromdichlormethan	5
1,1,2-Trichlorethan	14
Dibromchlormethan	2
1,2-Dibromethan	14
Tetrachlorethen	1
1,1,1,2-Tetrachlorethan	8
Tribrommethan	1
1,2,3-Trichlorpropan	14
1,2-Dichlorbenzen	24
1,2,4-Trichlorbenzen	5
1,2,3-Trichlorbenzen	19
Hexachlorbutadien	22

2.8.3 Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit der Kalibrierung soll im folgenden abgeschätzt werden. Es wird angenommen, daß die Fehler der berechneten Stoffmengen in den Proben im wesentlichen durch die Streuung der Eichpunkte und die Reproduzierbarkeit der Signalflächen der Proben bestimmt werden.

Anhand der Eichgeraden aus bis zu 12 Meßpunkten, die für die Proben der Seereise Alkor 32 durchgeführt wurden, soll beispielhaft eine Fehlerabschätzung durchgeführt werden.

$$(3.6) \quad M = \frac{(A - b_0)}{b_1}$$

$$(3.7) \quad M = \frac{(A - (\bar{A} - b_1 \cdot \bar{M}))}{b_1}$$

$$(3.8) \quad M = \frac{(A - \bar{A})}{b_1} + \bar{M}$$

$$(3.9) \quad Var \, M = \frac{1}{b_1^2} \cdot Var \, (A - \bar{A}) + Var \, \bar{M}$$

$$(3.10) \quad Var \, \bar{M} = \frac{\sum (\bar{M}_n - M_n)^2}{(n(n - 2))}$$

$$(3.11) \quad \sigma \, M = \sqrt{\frac{1}{b_1^2} \cdot Var \, (A - \bar{A}) + Var \, \bar{M}}$$

- M** : Stoffmenge einer Substanz der Probe
A : Signalfläche einer Substanz der Probe
 \bar{A} : Angepaßte Signalfläche
 \bar{M} : Angepaßte Stoffmenge
M : Bekannte Stoffmenge
n : Zahl der Meßpunkte
b₀ : A-Achsenabschnitt
b₁ : Geradensteigung
σ M : Standardabweichung der Stoffmenge

Die Formeln der Fehlerrechnung für die lineare Anpassung wurden Daniel und Wood (1971) und Bosch (1987) entnommen. Die Stoffmenge M wurde nach Formel (3.6) aus der Signalfläche der Substanz und den Koeffizienten b₁ und b₀ berechnet. Die Residuenquadrate zeigten keine Stoffmengenabhängigkeit. Nach Einsetzen von (3.1) in (3.6) ergibt sich Formel (3.7) und nach dem Umformen Formel (3.8). Nach den Rechenregeln für Varianzen ergibt sich daraus die Formel (3.9). Für die Varianz der Signalflächen wurden die Quadrate der oben bestimmten Standardabweichungen (Reproduzierbarkeiten) eingesetzt. Für die Varianz der angepaßten Stoffmenge gilt die Formel (3.10). Somit läßt sich die Standardabweichung der Stoffmenge einer Substanz nach (3.11) ermitteln. In der Formel wurde berücksichtigt, daß bei der Erstellung der Eichgeraden zwei Freiheitsgrade aufgewendet werden mußten. Die Standardabweichung der Stoffmenge wurde

als der Fehler der Quantifizierung angenommen.

Tab. 9: Vergleich zwischen den mittleren gemessenen Konzentrationen mit Angabe der Variabilität und den berechneten Fehlern (am Beispiel von 9 Oberflächenproben aus der westlichen Ostsee, Alkor 32), x: nicht berechnet

	Gemessene Konzentrationen und Variabilität in (ng/L)	berechnete Fehler (ng/L)
Trichlorethen	2,94 ± 1,73	1,15 (39 %)
Bromdichlormethan	0,23 ± 0,44	0,16 (70 %)
1,1,2-Trichlorethan	3,15 ± 1,98	0,25 (8 %)
Dibromchlormethan	1,98 ± 1,72	0,65 (33 %)
1,2-Dibromethan	0,50 ± 0,56	0,20 (40 %)
Tetrachlorethen	3,31 ± 2,52	0,50 (15 %)
Tribrommethan	35,22 ± 13,69	0,25 (1 %)
1,2-Dichlorbenzen	4,89 ± 1,60	0,33 (7 %)
1,2,4-Trichlorbenzen	2,12 ± 0,31	0,20 (9 %)
1,2,3-Trichlorbenzen	< 0,01	0,13
Hexachlorbutadien	< 0,01	x

Für alle Substanzen lag der berechnete Fehler in ng/L in der selben Größenordnung, wogegen der prozentuale Fehler, aufgrund der variablen Konzentrationen der LHKW im Meerwasser, sich über einen weiten Bereich erstreckte. Die Variation der Meerwasserkonzentration in dem eng begrenzten Gebiet westliche Ostsee liegen deutlich über dieser Fehlerabschätzung. Die gemessenen Unterschiede bedürfen einer meereschemischen Erklärung.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Seereise durch Ost- und Nordsee im Frühjahr 1991

Vom 22. März bis zum 11. April 1991 wurde eine Seereise durch die Ost- und die Nordsee mit dem FS Alkor unternommen. Diese Fahrt führte von der Kieler Förde durch die Beltsee, die Arkonasee, die Gotlandsee bis zum Finnischen Meerbusen und zurück in die Beltsee. Über das Kattegat und Skagerrak verlief die Fahrtroute in die zentrale Nordsee und schließlich in die Elbmündung.

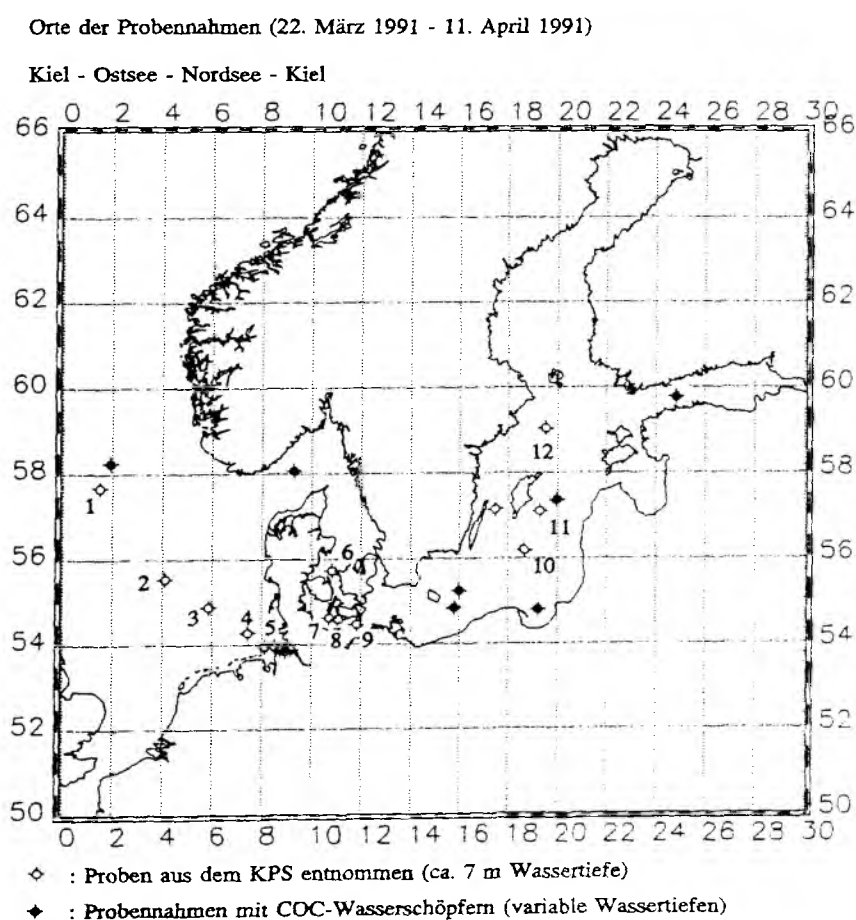


Abb. 16: Karte der Probennahmen während der Seereise Alkor 17

Die Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe wurde sogleich an Bord durchgeführt. Die Untersuchungen wurden durch andere meereschemische und ozeanographische Begleitparameter wie Temperatur, Nährstoff-, Sauerstoff- und Salzgehalt ergänzt (U. Schübler, pers. Mitt. 1991) .

Die Oberflächenwassertemperaturen waren in den untersuchten Meeresgebieten noch winterlich. So wurden in der südöstlichen Ostsee nur Temperaturen im Bereich von 4°C gemessen und mit zunehmender nördlicher Breite nahmen die Temperaturen weiter ab. Im Finnischen Meerbusen wurden Temperaturen unter 1°C gefunden. Parallel zu der Temperatur nahm auch der Salzgehalt von 7-8 psu in der südöstlichen Ostsee auf 6 psu im Finnischen Meerbusen ab. Von der Beltsee (10-20 psu, 6°C), Kattegatt über das Skagerrak erreichten die Salzgehaltswerte allmählich ozeanische Werte von nahezu 35 psu in der Oberfläche. Die Nordsee wies bei einer mittleren Temperatur von 6°C einen Salzgehalt von 34 bis 35 psu auf. Erst im unmittelbaren Mündungsgebiet der Elbe wurde eine zunehmende Aussüßung des Wassers unter steigender Temperatur aufgezeichnet.

3.1.1 Gaschromatogramme von Proben aus ausgewählten Meeresgebieten

Anhand von vier Gaschromatogrammen sollen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der Zusammensetzung des Wassers an LHKW in den verschiedenen Meeresgebieten erläutert werden. Als Anhaltspunkt kann das Signal von Tetrachlorethen (Nr. 22) dienen, welches immer in ähnlicher Stärke und ohne dicht benachbarte Signale aufgezeichnet wurde. Es wurden Unterschiede in den Signalintensitäten bei Wasserproben aus verschiedenen Regionen und auf einer Probenahmestation aus verschiedenen Tiefen beobachtet. Eine drastische Entwicklung wurde auf dem Weg von der zentralen Nordsee in das Elbmündungsgebiet dokumentiert. Es zeigten sich nicht nur größer werdende Signalfächen, sondern die Zahl der Signale nahm deutlich zu. Die besonders leicht flüchtigen Substanzen mit einer Retentionszeit von unter 18 Minuten (Siedepunkt Tetrachlormethan: 76°C) konnten nur unvollständig gesammelt und analysiert werden.

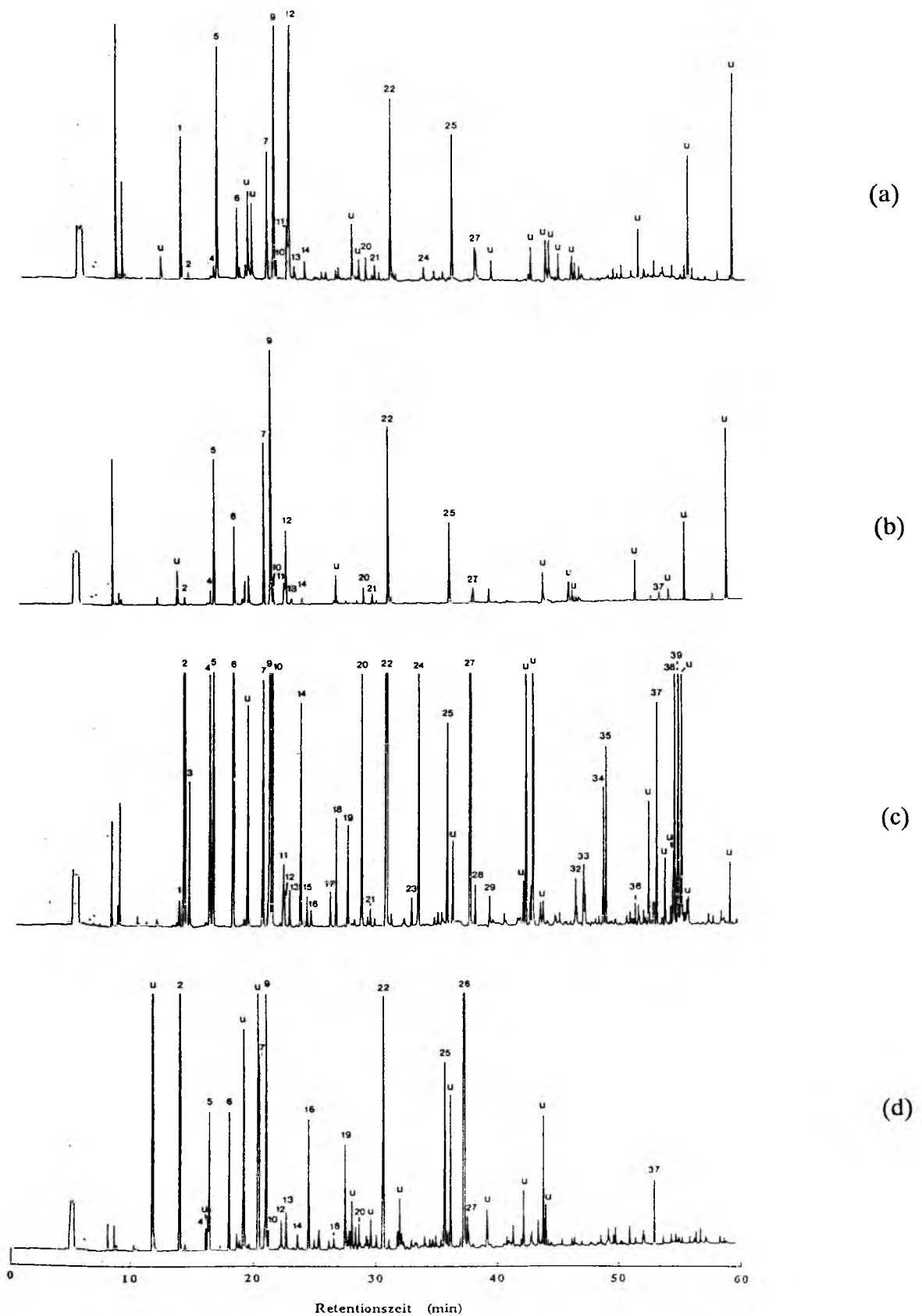


Abb. 17: Gaschromatogramme verschiedener Meeresgebiete:

(a) Zentrale Nordsee ($55^{\circ}33'N$ $4^{\circ}06'E$, 7 m, $T=6,25^{\circ}C$, $S=34,42$ psu)

(b) Norwegische Rinne ($58^{\circ}04'N$ $9^{\circ}15'E$, 450 m, $T=7,56^{\circ}C$, $S=35,32$ psu)

(c) Elbmündung ($53^{\circ}53'N$ $9^{\circ}09'E$, 7 m, $T=9,7^{\circ}C$, $S=9$ psu)

(d) Bornholmtief ($55^{\circ}15'N$ $15^{\circ}59'E$, 40 m, $T=2,85^{\circ}C$, $S=7,67$ psu)

Tab. 6: Zuordnung der LHKW zu den ECD Signalen

1	Bromchlormethan
2	Trichlormethan
3	1-Brompropan
4	1,2-Dichlorethan
5	1,1,1-Trichlorethan
6	Tetrachlormethan
7	Dibrommethan
8	1,2-Dichlorpropan
9	Trichlorethen
10	Bromdichlormethan
11	1-Iodpropan
12	Chloriodmethan
13	1-Brom-2-chlorethan
14	1-Brombutan
15	cis 1,3-Dichlorpropen
16	trans 1,2-Dibromethen
17	trans 1,3-Dichlorpropen
18	1,1,2-Trichlorethan
19	1,3-Dichlorpropan 2-Iodbutan
20	Dibromchlormethan
21	1,2-Dibromethan
22	Tetrachlorethen
23	Chlorbenzen
24	1,1,1,2-Tetrachlorethan
25	Tribrommethan
26	1,4-Dichlorbutan
27	Diiodmethan 1,1,2,2-Tetrachlorethan
28	1,2,3-Trichlorpropan
29	Brombenzen
30	1,3-Dichlorbenzen
31	1,4-Dichlorbenzen
32	1,2-Dichlorbenzen
33	1,2-Dibrom-3-chlorpropan
34	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan
35	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan
36	1,3-Diiodpropan
37	1,2,4-Trichlorbenzen
38	1,2,3-Trichlorbenzen
39	Hexachlorbutadien

Zentrale Nordsee, 7 m (Abb. 17 a)

Die anthropogenen 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, Dibrommethan, Trichlorethen, und Tetrachlorethen lieferten hier die größten Signale. Erwähnenswert sind noch die Signale der auch biogen produzierten Substanzen Chloriodmethan und Tribrommethan.

Norwegische Rinne, 450 m (Abb. 17 b)

Das Muster ist ähnlich dem vorhergehenden Chromatogramm (Abb. 17 a). Es ist aber auffällig ärmer an Signalen, und die Signalintensitäten sind deutlich niedriger.

Elbmündungsdelta (Abb. 17 c)

Dieses Chromatogramm ist deutlich reicher an Substanzen und zeigt extrem gesteigerte Signalintensitäten. Es dominieren die in der Industrie verwendeten Lösungsmittel: Trichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und vermutlich das verbreitet angewendete Lösungsmittel 1,1,2,2-Tetrachlorethan (gaschromatographisch nicht getrennt von Diiodmethan). Auffällig ist noch die starke Zunahme des schwerer flüchtigen 1,2,4-Trichlorbenzen und der sehr selten gefundenen Substanzen 1,2,3-Trichlorbenzen und Hexachlorbutadien. Interessant sind noch die Signale von den drei 1,2-Dibrom-1,2-dichlorethanen. Das Enantiomergemisch wurde von der meso-Form getrennt.

Bornholmtief, 40 m Tiefe (Abb. 17 d, siehe auch Abb. 12)

Die größten Signale finden sich zwischen den Retentionszeiten 12 und 22 Minuten und zwischen 30 und 38 Minuten. Auffällig große Signale lassen sich Trichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,4-Dichlorbutan zuordnen. Auch ein starkes Tribrommethansignal wurde aufgezeichnet. Der etwas schwerer flüchtige Halogenkohlenwasserstoff 1,2,4-Trichlorbenzen konnte ebenfalls nachgewiesen werden. 1,4-Dichlorbutan konnte sonst nur noch in der Oberfläche der Beltsee nachgewiesen werden.

3.1.2 Vergleich der Meeresgebiete anhand mittlerer LHKW-Konzentrationen

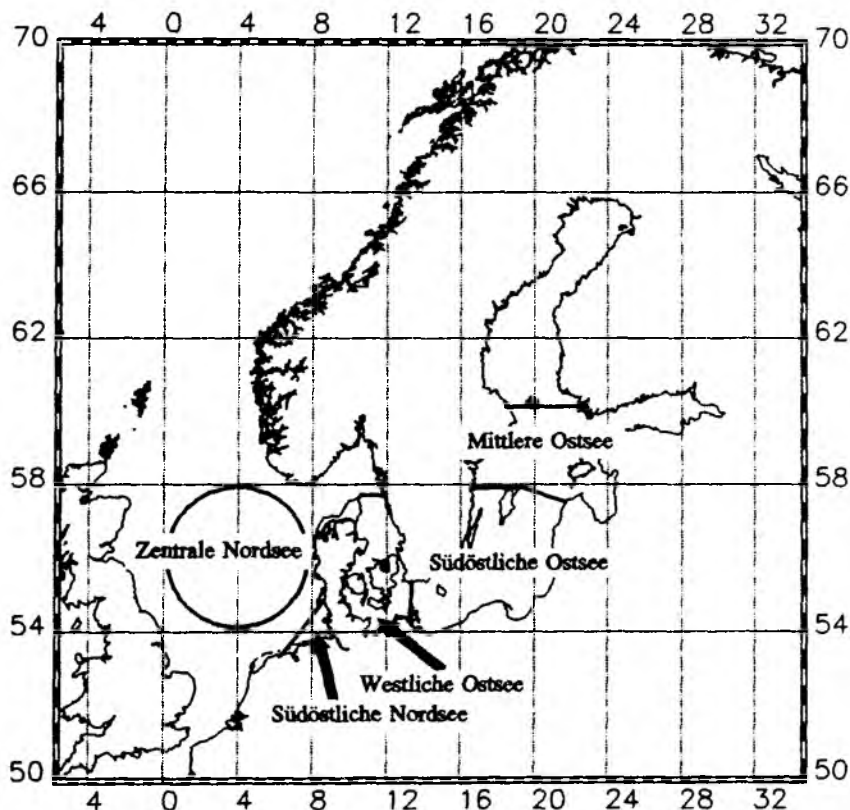


Abb. 18: Meeresgebiete, für die mittlere Oberflächenkonzentrationen von LHKW berechnet wurden

Für diese Betrachtung wurden COC-Wasserschöpferproben aus der durchmischten Oberflächenschicht und Proben, die mit dem Kieler Pumpsystem gefördert wurden, verwendet.

Trichlorethen und Tetrachlorethen zeigen insgesamt eine sehr gleichmäßige Verteilung in den untersuchten Gebieten. Zum einen sind die Quellen dieser verbreitet verwendeten anthropogenen Stoffe seit vielen Jahrzehnten sehr gleichmäßig um die Nord- und die Ostsee verteilt. Zum anderen findet der Transport dieser Stoffe auch über die sehr mobile Atmosphäre statt, was zu einer schnellen Verteilung in der Umwelt führt. Tri-chlorethen erreicht in der Beltsee mit 2,6 ng/L nur etwa die halbe Konzentration wie in

den übrigen Gebieten. Tetrachlorethen wird im Elbmündungsgebiet mit 5,7 ng/L in einer doppelt so hohen Konzentration gefunden. Die durch industrielle Abwässer belastete Elbe ist eine lokale Quelle des weit verbreiteten Lösungsmittels Tetrachlorethen.

Tribrommethan läßt sich in dem Elbmündungsbereich, der südwestlichen Ostsee und mit größeren Schwankungen in der Nordsee in einer mittleren Konzentration von 15 ng/L nachweisen, wogegen in der östlichen Ostsee nur Werte von etwa 6 ng/L im Frühling gefunden werden. Als Quelle für Tribrommethan wird auch biologische Produktion durch Algen angegeben (z.B. Fogelqvist, 1985). In der sehr kühlen östlichen Ostsee hatte die Algenblüte noch nicht eingesetzt, so sind die niedrigen Konzentrationen in diesem Bereich nicht überraschend. Die chemisch verwandten Verbindungen Dibromchlor-methan und Bromdichlormethan nehmen von der mittleren Ostsee über die südliche Ostsee, die Beltsee, die Nordsee in die Elbe an Konzentration zu. Eine Erklärungsmöglichkeit ergibt sich aus der biogenen Quelle von Tribrommethan und der durch Chlorid-Bromidaustausch entstehenden Umwandlungsprodukte Dibromchlor- und Bromdichlormethan (Class und Ballschmiter, 1988). Die Algenblüten entwickeln sich im Frühjahr im wesentlichen parallel zu den steigenden Wassertemperaturen. So ist es vorstellbar, daß der marine Frühling im Mündungsbereich der wärmeren Elbe beginnt, sich dann in der Nordsee entwickelt, anschließend in der Beltsee einsetzt und schließlich in die nordöstlicheren Regionen der Ostsee vordringt. Mit der Algenblüte tritt verstärkt Tribrommethan auf. Die höchsten Konzentrationen der durch chemische Umwandlung von Tribrommethan durch Chloridionen des Meerwassers entstandenden Substanzen Dibromchlormethan und Bromdichlormethan würden dann in den Regionen auftreten, wo der Frühling zuerst eingesetzt hat. Weiterhin kann die Ursache in der Elbe liegen, die als wichtiger Einleiter anthropogener Trihalomethane die Konzentrationen dieser Substanzen in die Nordsee beeinflusst (Dyrssen et al., 1990).

Die höchste mittlere Konzentration von 1,2-Dibrommethan wurde in der zentralen Nordsee nachgewiesen. In der südöstlichen Nordsee wurden geringere Werte gefunden, und in den übrigen Gebieten wurde die Nachweisgrenze nicht erreicht.

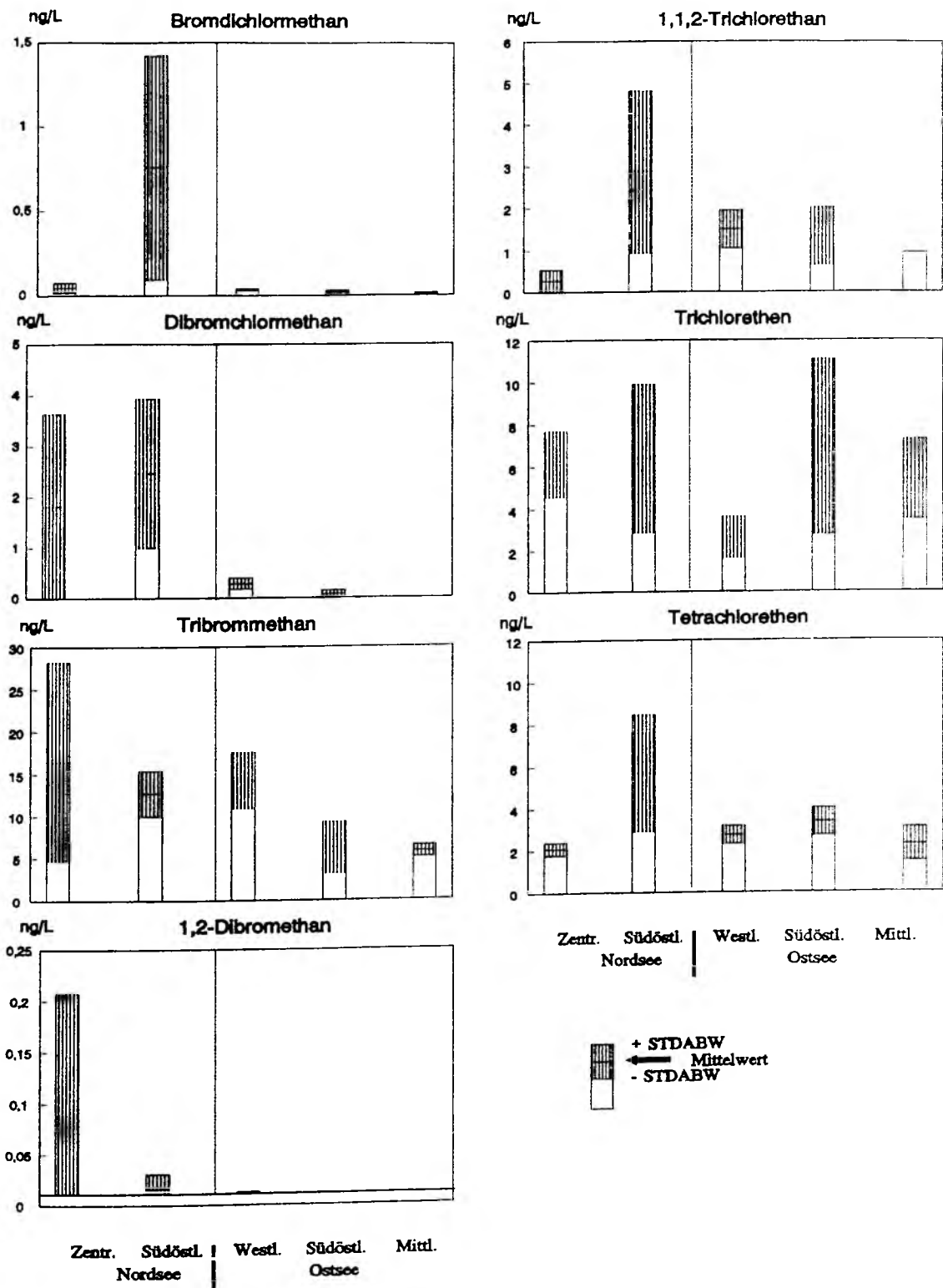


Abb. 19: Gemittelte Konzentrationen von C_1 - und C_2 -LHKW aus der durchmischten Oberflächenschicht

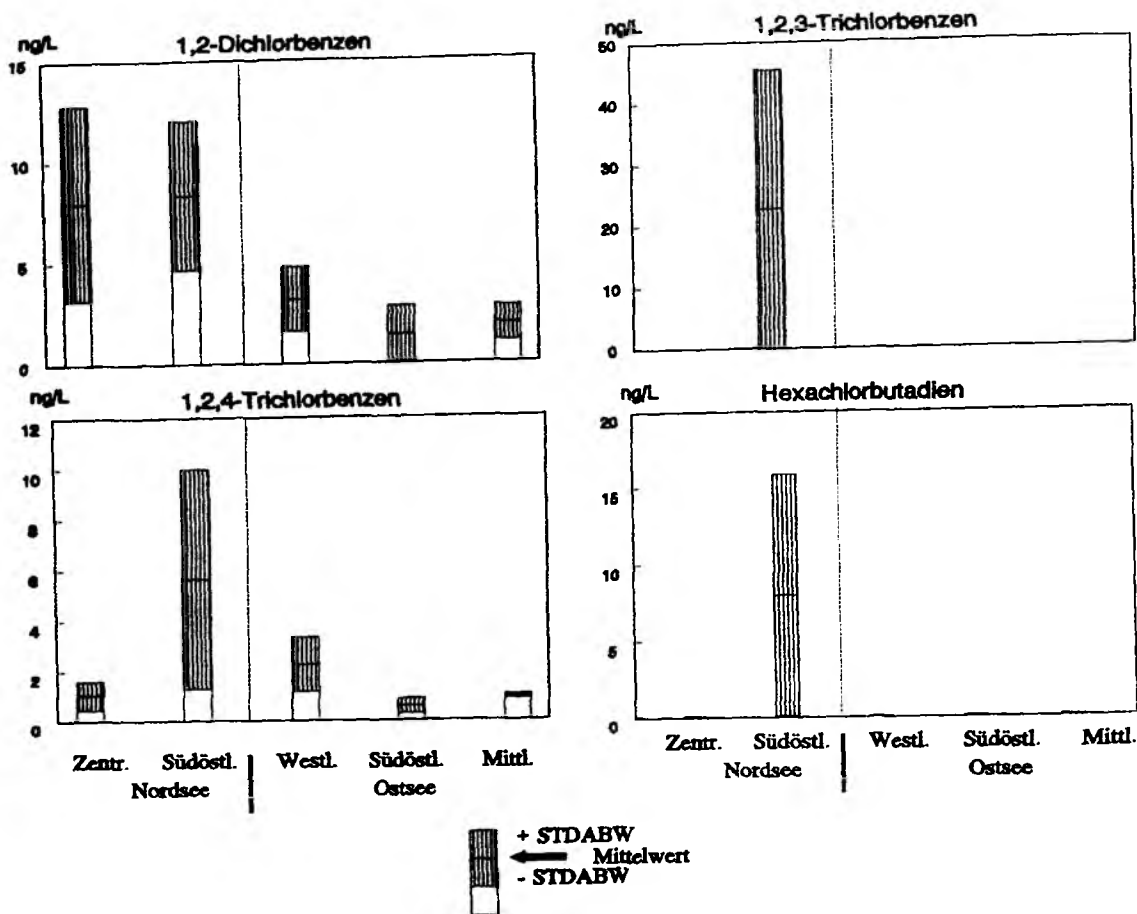


Abb. 20: Gemittelte Konzentrationen von Chlorbenzenen und Hexachlorbutadien aus der durchmischten Oberfläche

Von den etwas schwerer flüchtigen Stoffen sind Hexachlorbutadien und 1,2,3-Trichlorbenzen nur direkt in der Elbmündung nachzuweisen, sonst liegen die Werte unter der Nachweisgrenze. Das lokal begrenzte Auftreten als gelöste Substanzen setzt einen wirkungsvollen Beseitigungsmechanismus, wie Partikelbindung und/oder eine Abbaubarkeit in der Natur, voraus. 1,2-Dichlorbenzen und 1,2,4-Trichlorbenzen zeigen noch das Maximum in der Elbmündung; sie sind aber in allen anderen Meeresgebieten ebenfalls nachzuweisen. Diese Stoffe finden sich in dem östlichen Teil der Ostsee in erheblich

geringern Konzentrationen als in der Nordsee. In der zentralen Nordsee ist die 1,2,4-Trichlorbenzen- Konzentration verhältnismäßig niedrig. Die zum Teil großen Standardabweichungen der gemittelten Konzentrationen deuten eine ungleichmäßige Verteilung der Substanzen in den untersuchten Gebieten an.

3.1.3 Proben aus 7 m Wassertiefe mit dem Kieler Pumpsystem

Während der Seereise Alkor 17 wurden 15 Proben aus dem Kieler Pumpsystem auf LHKW analysiert. Die Probennahmeorte der Proben 1-12 sind aus der Karte zu ersehen (Abb. 16). Die Proben aus dem Mündungsgebiet werden weiter unten besprochen.

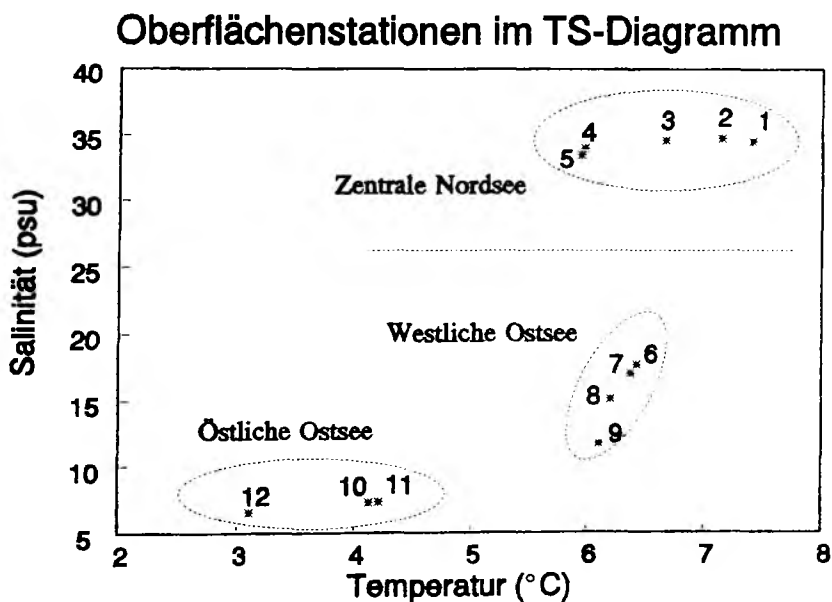


Abb. 21: Darstellung der Oberflächenwasserproben im Temperatur-Salzgehalts-Diagramm

Der Salzgehalt und die Temperatur gliedern die Proben in drei Gruppen: Östliche Ostsee mit einem Salzgehalt von etwa 7 psu und einer Temperatur um 4°C, die Beltsee als Übergangsbereich mit einem Salzgehalt von 11 psu bis 17 psu und einer einheitlichen Temperatur von etwas über 6°C und die Nordsee mit einem Salzgehalt um 34 psu und Temperaturen von 7,5°C, nach Süden auf 6°C abfallend.

Die hier betrachteten Proben zeigen ein höheres Nährstoffangebot der östlichen gegen

Nährstoffe, pH-Werte und Chlorophyll a

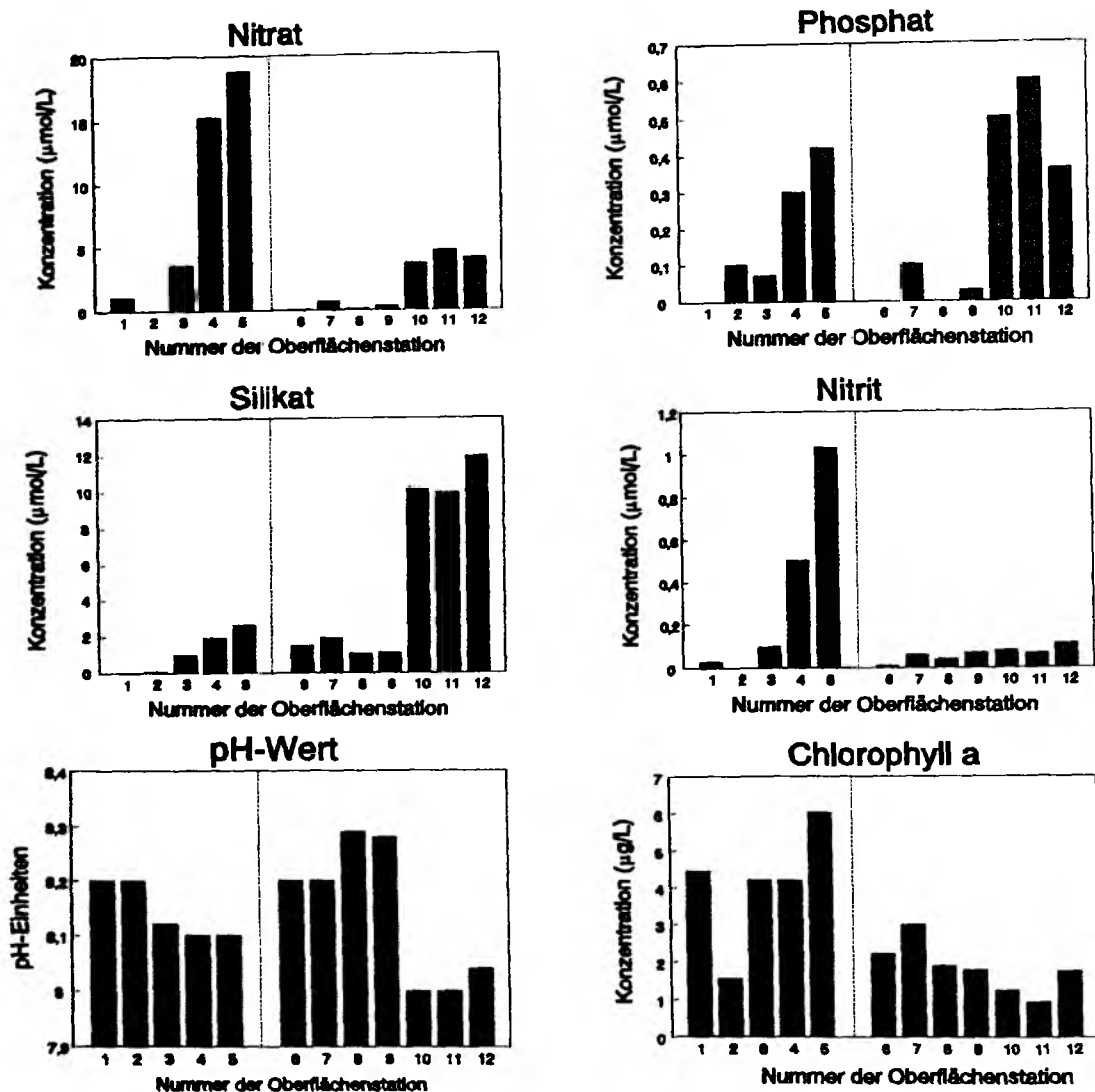
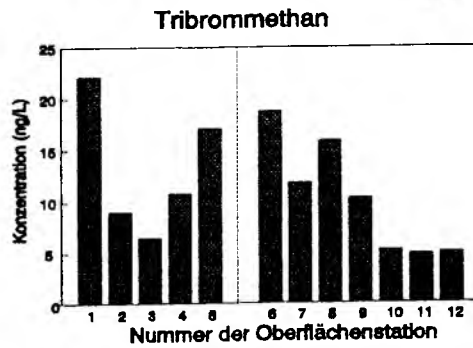
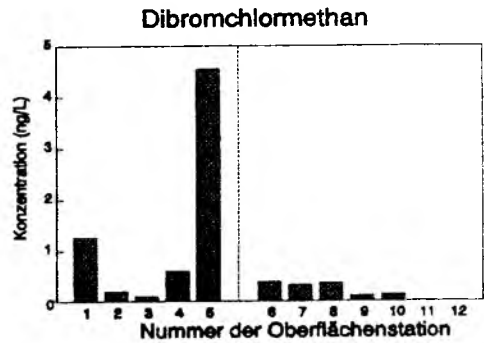
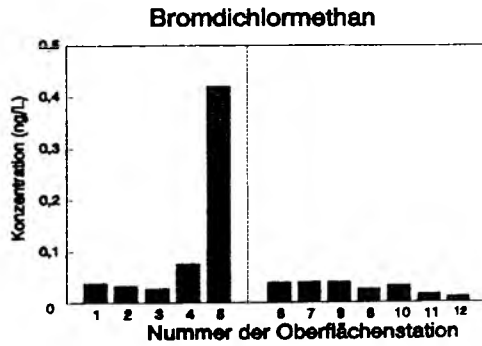


Abb. 22: Nährstoffe, pH-Wert und Chlorophyll a in den KPS-Proben
(zu den Stationen siehe Abb. 16)

über der westlichen Ostsee. Der pH-Wert sowie die Chlorophyll a-Konzentration sind in der östlichen Ostsee niedriger. In der Nordsee steigen die Nährstoffkonzentrationen in südöstlicher Richtung an. Die Chlorophyll a-Konzentration ist in der nördlichen Nordsee hoch, hat ein Minimum in der zentralen Nordsee und nimmt schließlich in südöstlicher

Richtung wieder zu.

Trihalomethane



Halogenierte Ethene und Ethane

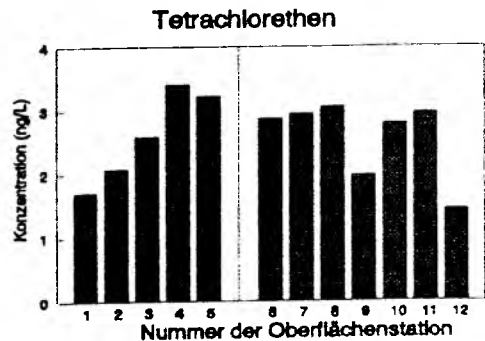
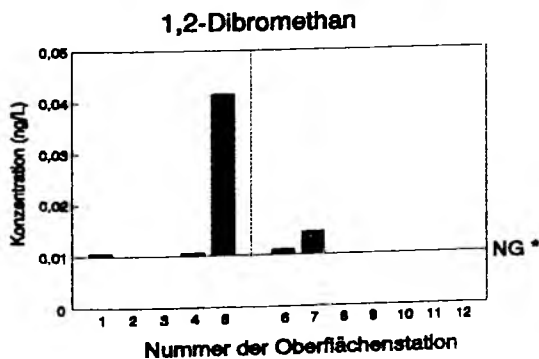
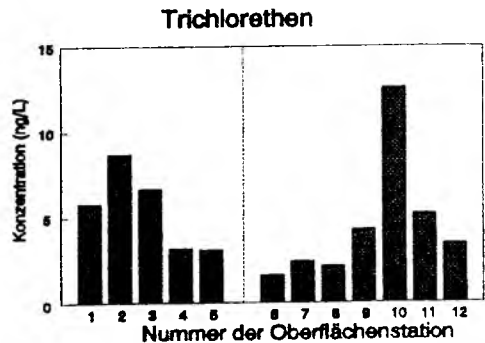
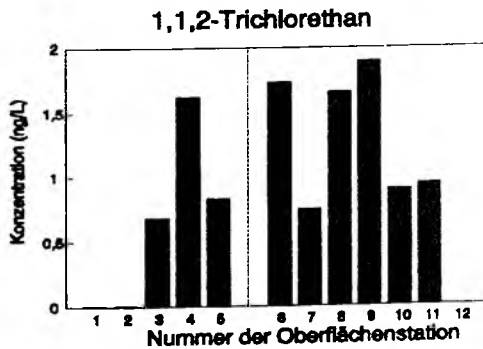


Abb. 23: Trihalomethan-, halogenierte Ethan- und Ethenkonzentrationen in den KPS-Proben (zu den Stationen siehe Abb. 16), * Nachweisgrenze

Bromdichlormethan wurde in Konzentrationen um 0,03 ng/L, Dibromchlormethan im Bereich von 0,1 ng/L bis 0,4 ng/L nachgewiesen. Die Probe 5 wies für beide Substanzen eine 10fach höhere Konzentration auf. Tribrommethan zeigt ein sehr ähnliches Muster wie Chlorophyll a mit hohen Werten (15-20 ng/L) in der nördlichen und südöstlichen Nordsee sowie der westlichen Ostsee. In der Oberfläche der östlichen Ostsee wurden konstant 5 ng/L nachgewiesen.

1,1,2-Trichlorethan wird im Oberflächenwasser im Bereich von 1 ng/L bis 2 ng/L gemessen und erreicht maximale Werte in der westlichen Ostsee und in einer Nordseeprobe (Nr. 4). In der nördlichen Nordsee wurde kein 1,1,2-Trichlorethan gefunden. Für Probe 12 liegt kein Meßwert dieser Substanz vor. Die Trichlorethen-Konzentrationen liegen zwischen 2 ng/L und 6 ng/L mit hohen Werten in der zentralen Nordsee und kalten östlichen Ostsee. 1,2-Dibromethan überschreitet im Oberflächenwasser selten die Nachweisgrenze, nur in Probe 5 macht sich mit einem Wert von 0,04 ng/L vermutlich schon der Einfluß der Elbe bemerkbar. Tetrachlorethen wurde einheitlich bei ca. 3 ng/L gefunden. Niedrigere Werte werden in der nördlichen Nordsee (1,7 ng/L) gemessen.

1,2-Dichlorbenzen wurde mit 5 ng/L in der Beltsee und der Nordsee bestimmt, in der östlichen Ostsee liegen die Werte deutlich niedriger (ca. 1 ng/L). In den Proben 1 und 4 wurde die 1,2-Dichlorbenzen Konzentration mit 14,5 ng/L bestimmt. Die Probe 1 gehört in bezug auf andere anthropogene Substanzen eher zu den wenig belasteten Proben, so könnte dort eine lokale anthropogene Quelle für 1,2-Dichlorbenzen existieren. Die ehemalige Bohrplattform Eko-Fisk hat dort jahrelang chlorierte Aromaten in das Wasser abgegeben. Die relativ hohen Konzentrationen von 1,2-Dichlorbenzen, Hexachlorbutadien und 1,2,3-Trichlorbenzen in Probe 4 könnten aus einer lokalen Verschmutzung stammen. Die Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzen liegen in der östlichen Ostsee unter 1 ng/L und in der Nordsee bei 1,5 ng/L, Spitzenwerte werden in der westlichen Ostsee mit über 2,5 ng/L gefunden. Die Konzentration von 1,2,3-Trichlorbenzen ist um zwei Größenordnungen niedriger und erreicht die höchsten Werte außer in der Probe 4 (0,05 ng/L) noch in der Probe 8 (0,03 ng/L). Hexachlorbutadien wurde in den Meeren nur in den Proben 4 und 6 gemessen (0,12 ng/L bzw. 0,02 ng/L), sonst wurde die Nachweisgrenze nicht erreicht.

Chlorierte Benzene und Hexachlorbutadien

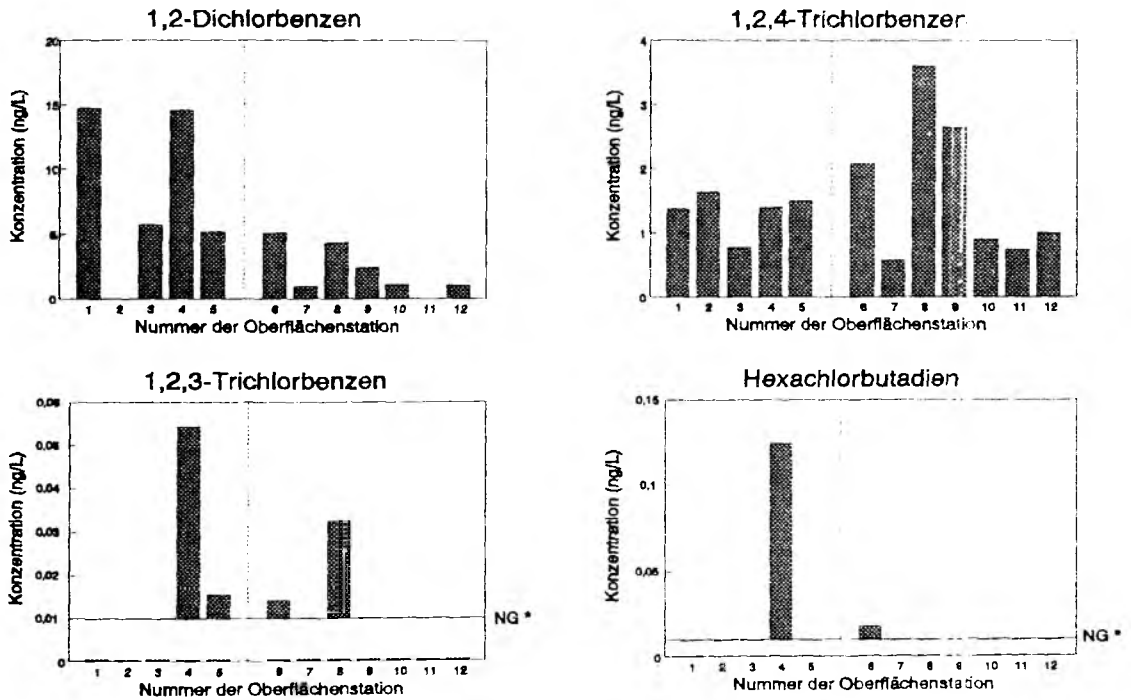


Abb. 24: Chlorierte Benzene und Hexachlorbutadien in den KPS-Proben
(zu den Stationen siehe Abb. 16), * Nachweisgrenze

Mündungsgebiet der Elbe

Der letzte Teil der Reise führte in die Mündung der Elbe. Es sollen die Konzentrationsunterschiede der Proben von der zentralen Nordsee zur Elbe wiedergegeben werden. Dazu wurden die Proben 2, 3, 4 und 5 (Abb. 16) mit in die Betrachtung einbezogen.

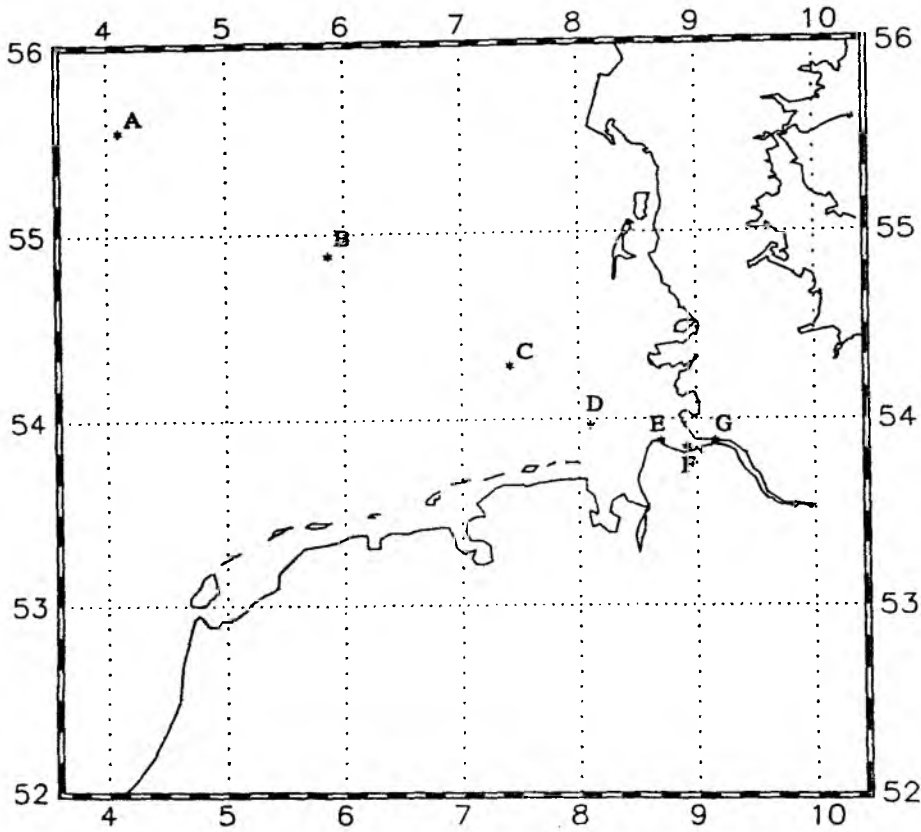


Abb. 25: Übersichtskarte über die Proben von der zentralen Nordsee bis in die Elbe

An den Beispielen einiger anthropogener LHKW und den Trihalomethanen mit bio- und anthropogenen Quellen wird das unterschiedliche Verhalten dieser Substanzen im Mündungsbereich deutlich. Die Darstellungen als Salzgehalts-Konzentrations-Diagramme geben Hinweise auf den Einmischungsmechanismus des Elbe-Süßwassers in das salzreiche Nordseewasser. Freisetzung und Bindung an Partikel, biogene Produktion oder Speicherung, Austauschprozesse mit der Atmosphäre und Einmischung von Wasser anderer Herkunft und Zusammensetzung sind Prozesse, die zu Abweichungen von einer einfachen Geraden im Salzgehalts-Konzentrationsdiagramm führen.

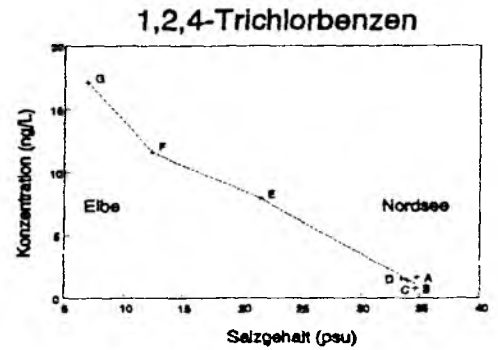
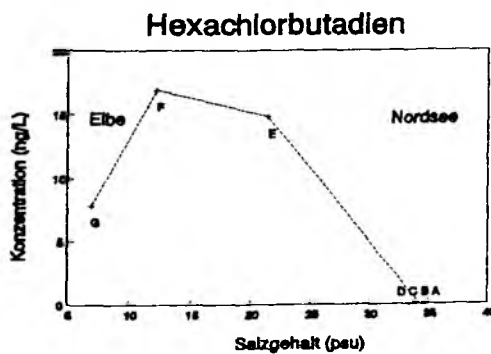
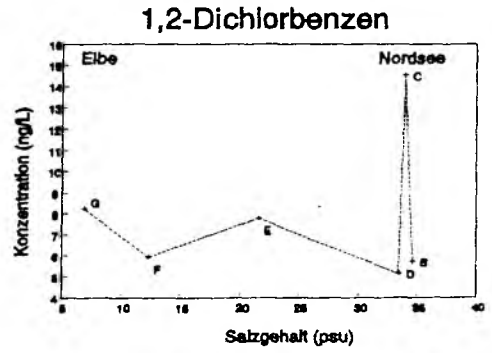
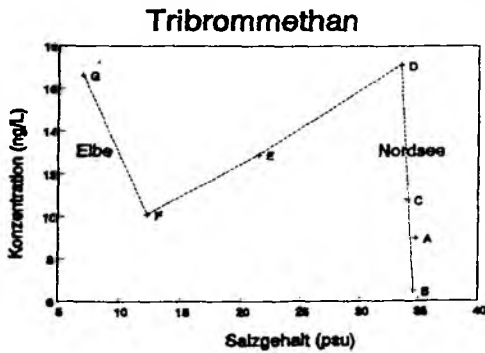
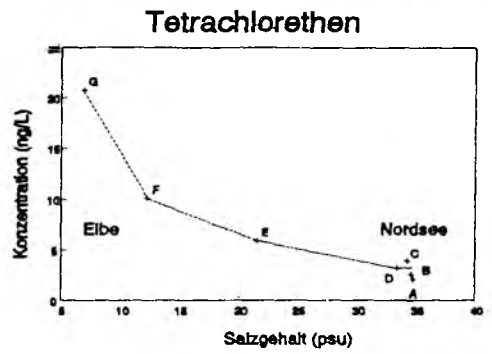
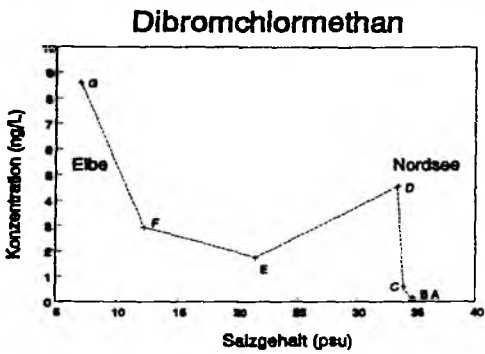
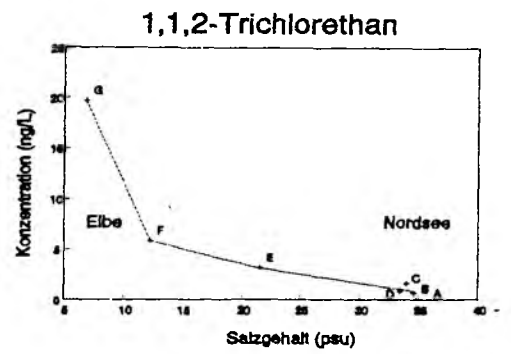
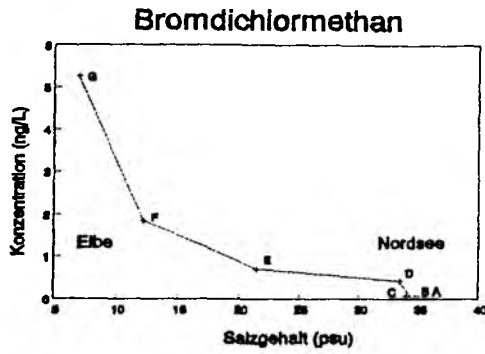


Abb. 26: Salzgehalts-Konzentrationsdiagramme von Oberflächenproben aus dem Elbmündungsbereich

Die Konzentrationen der rein anthropogenen Substanzen 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorethen, Hexachlorbutadien und 1,2,4-Trichlorbenzen waren in den Proben A bis D verhältnismäßig niedrig, und die Salzgehalte dieser Proben lagen zwischen 34 und 35 psu (Abb. 26). In den Proben E bis G aus dem Mündungsbereich erkennt man deutlich erhöhte Konzentrationen.

Die 1,2,4-Trichlorbenzen-Konzentration weist eine annähernd lineare Beziehung zum Salzgehalt auf. Das heißt, hier kann rein konservative Verdünnung vorliegen. Hingegen weisen die Substanzen Dibromdichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan und Tetrachlorethen einen, von einer einfachen Geraden abweichenden Verlauf der Konzentration gegen den Salzgehalt auf, was für einen der oben erwähnten zusätzlichen Prozesse im Mündungsbereich spricht. Aufgrund der hohen Konzentrationen, verbunden mit der Flüchtigkeit und der schlechten Wasserlöslichkeit, ist ein Abdampfen dieser Substanzen in die Atmosphäre möglich. Durch den Eintrag von Salz in das Flußwasser, könnten die geänderten physikochemischen Bedingungen im Mündungsgebiet diesen Prozeß verstärkt haben. Die Abgabe von LHKW an die Atmosphäre im Unterlauf der Elbe wurde auch schon von Dyrssen et al. (1990) beschrieben.

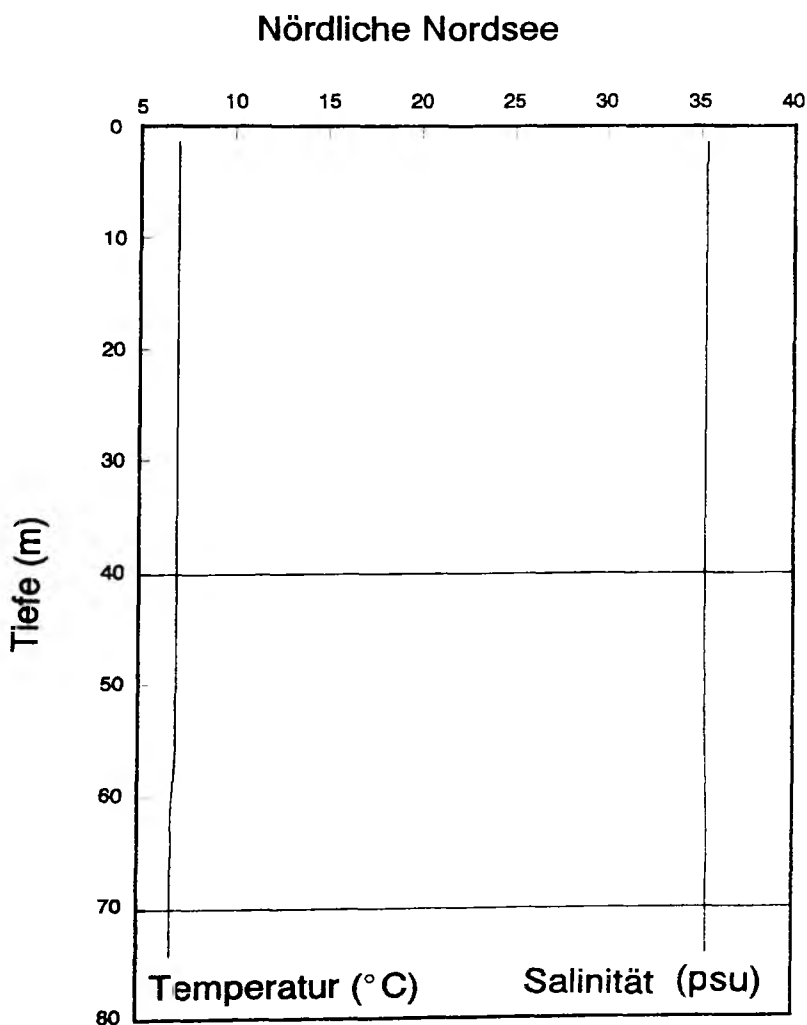
Dibromdichlormethan und Tribrommethan haben eine weitere Quelle im Bereich der Probe D, deren Einfluß bei Tribrommethan auch noch in der Probe E und F zu erkennen ist. Diese Quelle könnte biogener Natur sein, in einem Bereich, in dem warmes, nährstoffreiches Wasser in relativ sauberes Nordseewasser eingemischt wird. Es könnte sich auch um Wasser mit biogen beeinflusster Zusammensetzung aus dem Wattenmeer handeln. Die hohe Konzentration bei der Probe G deutet auf eine anthropogene Quelle hin. 1,2-Dichlorbenzen hat eine lokale Quelle bei der Station C. Der Kurvenverlauf von Hexachlorbutadien zeigt stark erhöhte Konzentrationen bei den Proben E und F. Positive Abweichungen von einer Geraden lassen sich nur durch eine (lokale) Quelle erklären. Es könnte sich um die Einmischung einer dritten Wassermasse mit einer anderen Zusammensetzung handeln. Trifft dies zu, so können die oben erwähnten Abweichungen, von der angenommen konservativen Mischung von dem Elbewasser und dem Wasser der zentralen Nordsee auch durch die dritte Wassermasse erklärt werden. Der fast lineare Verlauf der 1,2,4-Trichlorbenzen-Konzentration gegen den Salzgehalt müßte dann auf einer zufälligen Übereinstimmung der 1,2,4-Trichlorbenzen-Belastung des Elbewassers und der dritten Wassermasse beruhen.

3.1.4 LHKW in den Tiefenproben aus Nord- und Ostsee

Auf verschiedenen Stationen wurde auch die vertikale Konzentrationsverteilung von LHKW in der Ost- und Nordsee untersucht. Stationen in der nördlichen Nordsee, über der Norwegische Rinne, über dem Gotlandtief und im Finnischen Meerbusen wurden untersucht.

Tiefenprofil in der nördlichen Nordsee

Es wurde keine stabile Schichtung der Wassersäule gefunden. Aus 40 m und aus dem



*Abb. 27: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Nördliche Nordsee (58°15'N 1°55'E)
Tiefen der Wasserproben sind durch horizontale Linien gekennzeichnet*

Bodenwasser in 70 m Wassertiefe wurden Proben genommen.

Die Probe aus 40 m Tiefe weist die höheren Konzentrationen an Trichlorethen, Dibromchlormethan, 1,2-Dibrommethan und Tribrommethan gegenüber der Probe aus 70 m Wassertiefe. 1,1,2-Trichlorethan, 1,2-Dichlorbenzen und 1,2,4-Trichlorbenzen konnten nicht nachgewiesen werden. Tetrachlorethen ist in beiden Proben mit einer Konzentration von 1,8 ng/L vertreten. Die hohe Tribrommethan-Konzentration in der 40 m-Probe ist vermutlich durch die Frühjahres-Algenblüte in dieser Region entstanden.

Tab. 10: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station Nördliche Nordsee (58°15'N 1°55'E)

Tiefe	40	70
LHKW (ng/L)		
Trichlorethen	5,48	2,56
Bromdichlormethan	0,11	0,10
1,1,2-Trichlorethan	< 0,02	< 0,02
Dibromchlormethan	4,78	0,67
1,2-Dibrommethan	0,26	0,03
Tetrachlorethen	1,83	1,81
Tribrommethan	37,03	14,20
1,2-Dichlorbenzen	< 0,25	< 0,25
1,2,4-Trichlorbenzen	< 0,01	< 0,01

Norwegische Rinne

Die Wassersäule der Norwegischen Rinne weist eine Überschichtung von kälterem (4°C) und süßerem Wasser (Gradient von 27 bis 34 psu) auf. Die Temperatur- und Salzgehaltsänderung in den größeren Tiefen ist gering. Es wurden die Tiefen 60 m, 150 m und das Bodenwasser bei 450 m beprobt.

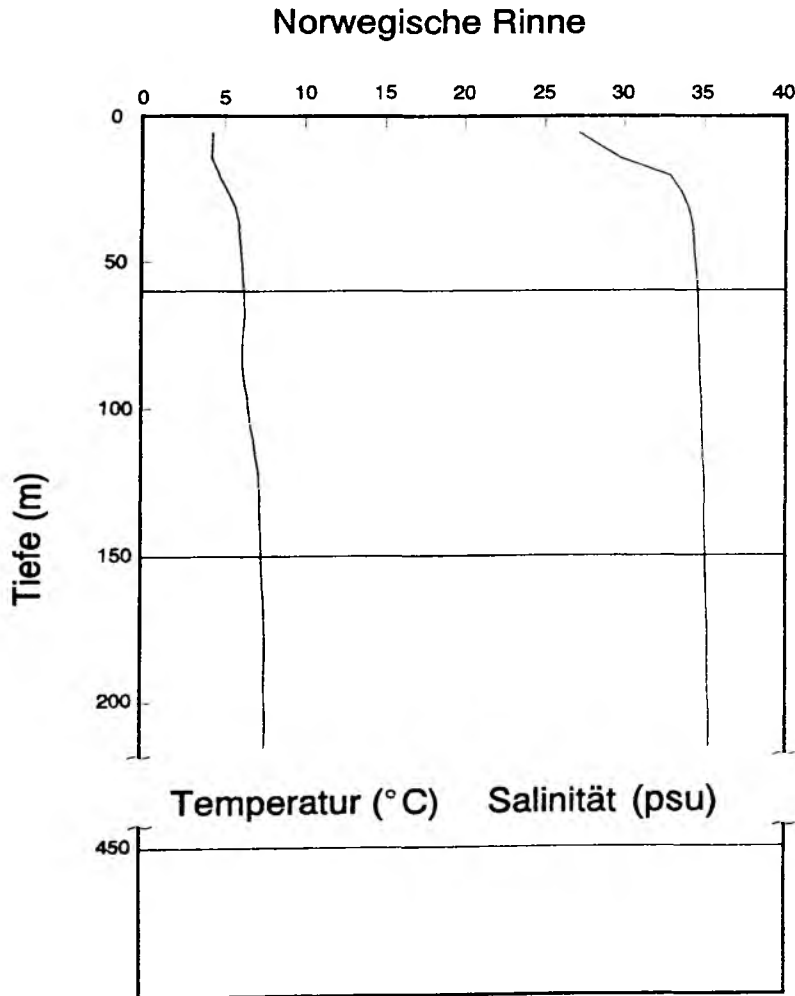


Abb. 28: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Norwegische Rinne ($58^{\circ}04'\text{N}$ $9^{\circ}15'\text{E}$)

Tab. 11: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station Norwegische Rinne (58°04'N 9°15'E)

Tiefe (m)	60	150	450
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	4,00	5,95	7,29
Bromdichlormethan	0,04	0,02	0,02
1,1,2-Trichlorethan	< 0,02	< 0,02	0,49
Dibromchlormethan	< 0,01	0,02	< 0,01
1,2-Dibrommethan	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Tetrachlorethen	2,23	0,96	1,69
Tribrommethan	7,63	5,96	4,44
1,2-Dichlorbenzen	3,60	10,72	0,33
1,2,4-Trichlorbenzen	1,31	1,88	0,84

1,2-Dichlorbenzen und 1,2,4-Trichlorbenzen sind in der Probe aus 150 m Tiefe am höchsten konzentriert. 1,1,2-Trichlorethan wurde nur im Bodenwasser nachgewiesen, und Trichlorethen weist ebenfalls die höchste Konzentration in 450 m Tiefe auf. Die Tetrachlorethen-Konzentration ist in der 60 m-Probe und in der Bodenwasserprobe deutlich erhöht. Zum einen könnte das Wasser in 150 m Tiefe eine andere Herkunft haben, oder die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe besitzen eine Quelle am Boden und Tetrachlorethen eine zusätzliche Quelle im Oberflächenbereich. Die höheren Gehalte an chlorierten Benzenen in der mittleren Probe könnte auch aufgrund von biologischer Partikelzersetzung im Bereich von 150 m Tiefe entstanden sein. Als bodennahe Quelle für Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,2-Trichlorethan sind Schiffswracks oder undichte Behälter mit Abfällen denkbar.

Tribrommethan wurde im Oberflächenwasser der Nordsee in einer Konzentration von durchschnittlich ca. 16 ng/L nachgewiesen. In den Proben aus der Norwegischen Rinne nimmt die Konzentration von 7,6 ng/L in der 60 m-Probe, auf ca. 6 ng/L in der 150 m-Probe und auf 4,44 ng/L in der 450 m-Probe ab. Die dominierende Quelle für Tri-

brommethan sollte damit in der durchmischten Oberflächenschicht liegen. Eine Erklärungsmöglichkeit ist die biogene Produktion von Tribrommethan durch Algen in der lichtdurchfluteten Oberflächenschicht.

1,2-Dibromethan, Bromdichlormethan und Dichlorbrommethan konnten in den Tiefenproben der Norwegischen Rinne nicht nachgewiesen werden.

Gotlandtief

Mit dem Temperatur- und dem Salzgehaltsprofil läßt sich die Schichtung der Wassersäule im Gotlandtief in drei Hauptbereiche gliedern (Grasshoff und Voipio, 1981). Von wenigen Metern Wassertiefe bis 65 m Tiefe herrscht ein gut durchmisches Regime mit hoher Sauerstoffsättigung. In 65 Metern Tiefe fängt die erste Salzgehaltssprungschicht an, deren Wirksamkeit durch eine ansteigende in situ-Temperatur abgeschwächt wird. Dieser Bereich ist stabil geschichtet und schon deutlich an Sauerstoff untersättigt. In etwa 110 m Tiefe, etwa bei der zweiten Salzgehaltssprungschicht, beginnt der Übergangsbereich von oxischen zu anoxischen Bedingungen.

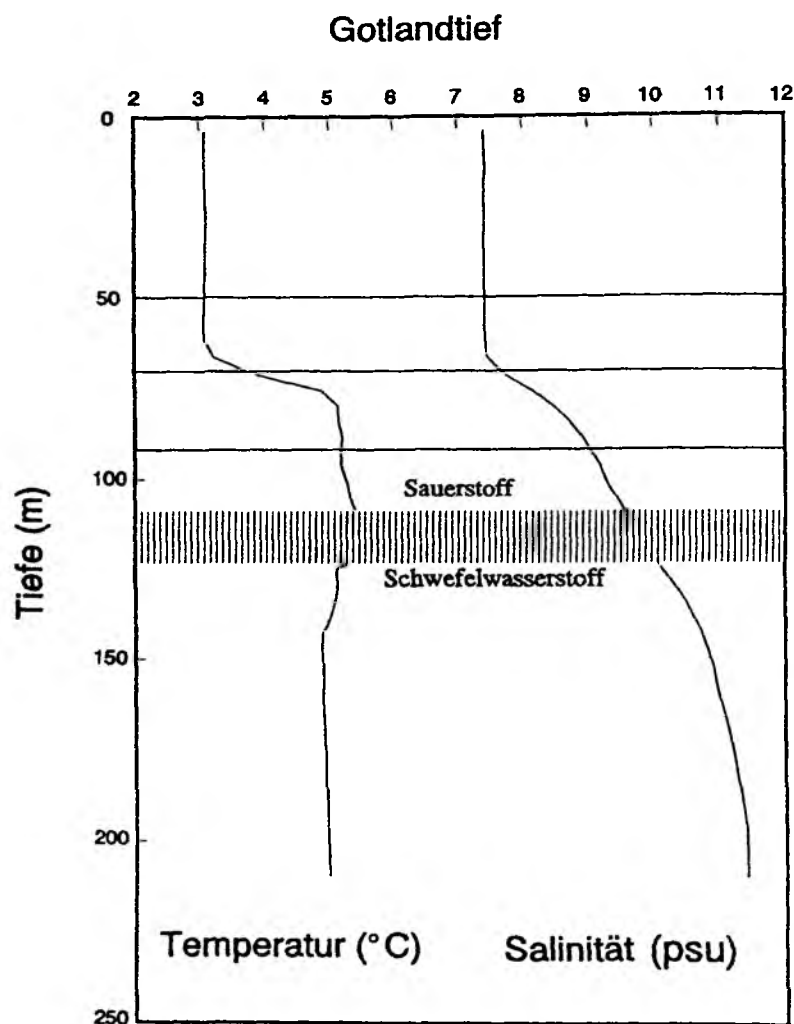


Abb. 29: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station Gotlandtief

Die Konzentration der Nährstoffe nimmt für Silikat, Nitrat, Phosphat und Ammonium mit der Tiefe zu. Die Nitritkonzentration wurde mit der Entfernung zur Oberfläche kleiner.

Die Bestimmung von LHKW im anoxischen Bereich war aufgrund der Anwesenheit flüchtiger schwefelhaltiger Substanzen nicht möglich. Der ECD hatte bei der Analyse von Proben aus diesem Bereich Empfindlichkeitseinbußen von etwa einer Größenordnung. Dies machte eine Quantifizierung und die Detektion geringerer Mengen Halogenkohlenwasserstoffe unmöglich.

Gotlandtief

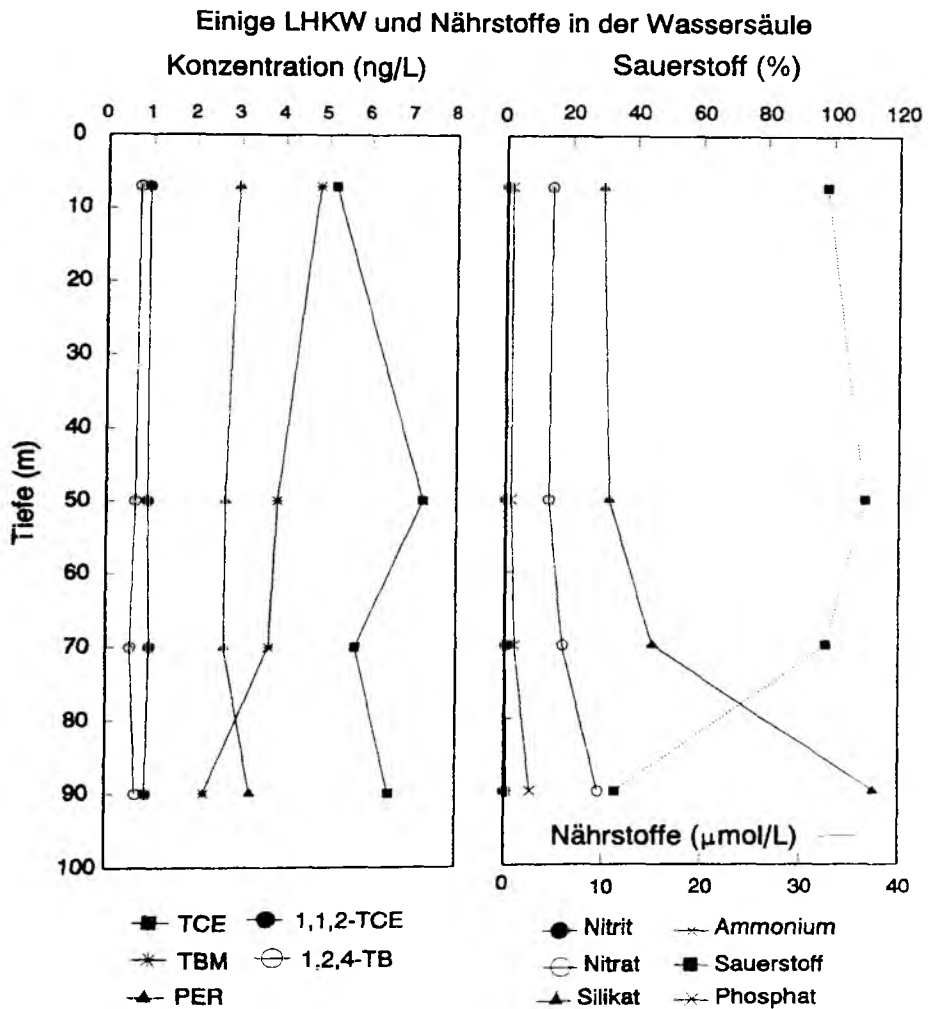


Abb. 30: LHKW und Nährstoffen in der Wassersäule des Gotlandtiefs ($57^{\circ}22'N$ $19^{\circ}57'E$) und der KPS-Probe ($57^{\circ}06'N$ $19^{\circ}16'E$, 7 m Tiefe)

Die Konzentrationen des Tetrachlorethen und des 1,2,4-Trichlorbenzen sind von der Schichtung der Wassersäule kaum beeinflusst. Tetrachlorethen findet sich in den beprobten Tiefen in ungefähr 3 ng/L und 1,2,4-Trichlorbenzen in 0,7 ng/L. Eine Erklärung für die gleichmäßige Verteilung kann mit gleichmäßigen Quellen und einer hohen Stabilität dieser Stoffe erklärt werden.

Tribrommethan nimmt von ca. 5 ng/L in der Oberfläche auf 2,2 ng/L in 90 m Wassertiefe ab. Im Sommer wurden Oberflächenkonzentrationen von 37 ng/L, in 50 m Tiefe 17 ng/L und in 120 m Tiefe noch 6 ng/L gefunden. Die Hauptquelle dieser Verbindung sollte somit in der Oberflächenschicht liegen. Tribrommethan könnte in tieferes, stabil geschichtetes Wasser über Diffusionstransporte eingetragen werden und dabei Abbaumechanismen unterliegen. Die Halbwertszeit von Tribrommethan liegt unter aeroben abiotischen Abbaubedingungen zwischen 8 Wochen und einem Jahr, wogegen Tetrachlorethen unter den gleichen Bedingungen eine Halbwertszeit von einem bis zwei Jahren hat (Howard, 1991). Daß die Halbwertszeit von 1,2,4-Trichlorbenzen analog zu Tribrommethan mit 8 Wochen bis zu ein Jahr angegeben wurde, überrascht und bot keine Erklärung für den Konzentrationsverlauf.

Bei 70 m, also im oberen Teil der Sprungschicht, zeigen Bromdichlormethan (0,21 ng/L), Dibromchlormethan (0,26 ng/L) und 1,2-Dichlorbenzen (1,08 ng/L) deutlich erhöhte Werte. Durch den plötzlichen Anstieg der Wasserdichte in diesem Bereich könnte es eine Ansammlung von Partikeln und deren (biologischen) Abbau mit der entsprechenden Freisetzung gespeicherter Stoffe geben oder eine eventuell begleitende mikrobiologische Produktion von Bromdichlor- und Dibromchlormethanen in der Sprungschicht.

Finnischer Meerbusen

Im Finnischen Meerbusen sind sowohl die Temperaturen um 1-2°C als auch die Salzgehaltswerte um 1-2 psu niedriger. Die Salzgehaltssprungschicht begann hier in etwa 15 m Tiefe.

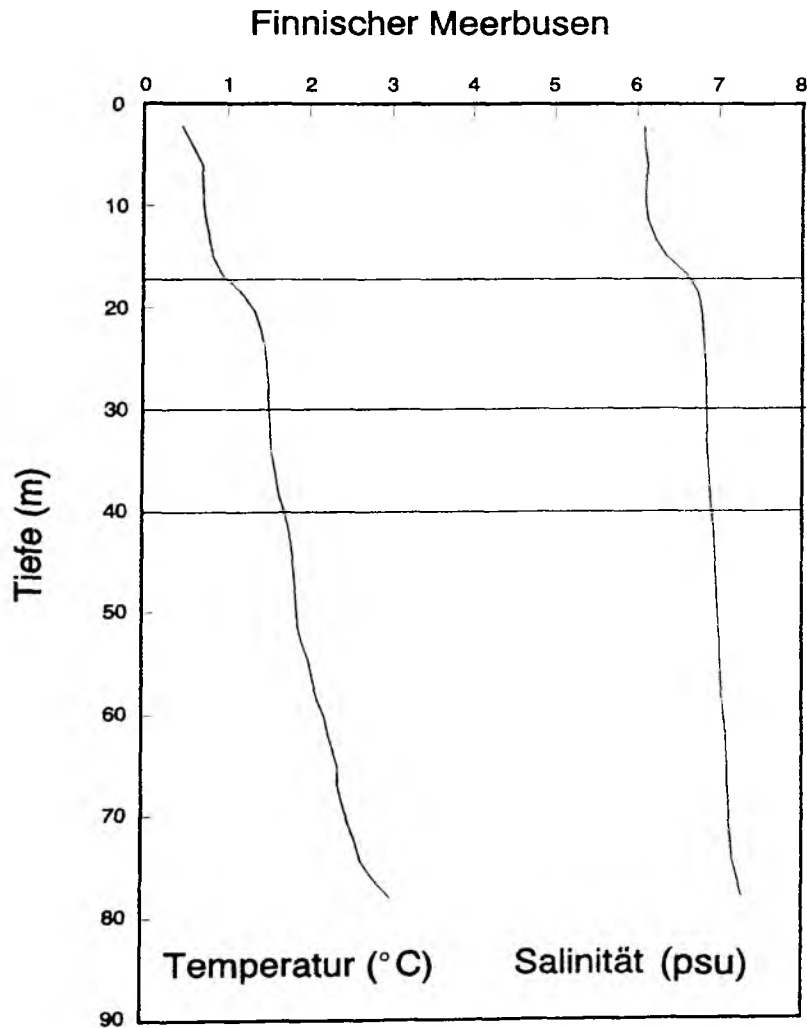


Abb. 31: Temperatur-Salzgehalts-Profil der Station im Finnischen Meerbusen

Es wurden die Tiefen 17 m, 30 m und 40 m beprobt. Die Nährstoffe Nitrat, Phosphat und Nitrit nehmen leicht von der Oberfläche zu größeren Tiefen ab. Ammonium weist eine zunehmende Konzentration mit der Tiefe auf und Silikat zeigt ein Maximum in der mittleren Tiefe.

Tetrachlorethen wird gleichmäßig über die Wassersäule in einer Konzentration von 3 ng/L gefunden. Eine Anreicherung von Trichlorethen wurde in der Sprungschicht mit 7,24 ng/L gegenüber 6,4 ng/L und bei 1,2-Dichlorbenzen von 2,81 ng/L gegenüber Werten unter der Erfassungsgrenze in den übrigen Tiefen gefunden. 1,2-Dibrommethan und Dibromchlormethan erreichten die Erfassungsgrenze nicht. Bromdichlormethan wurde mit 0,01 ng/L bis 0,02 ng/L gerade noch nachgewiesen.

Tab. 12: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen des Finnischen Meerbusens (59°46'N 24°49'E)

Tiefe (m)	17	30	40
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	7,24	6,36	6,44
Bromdichlormethan	0,02	0,02	0,01
1,1,2-Trichlorethan	0,96	0,87	0,73
Dibromchlormethan	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,2-Dibrommethan	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Tetrachlorethen	3,09	2,99	3,00
Tribrommethan	6,37	5,97	4,30
1,2-Dichlorbenzen	2,81	< 0,25	< 0,25
1,2,4-Trichlorbenzen	0,83	0,70	0,63
Nährstoffe			
Nitrit (μmol/L)	0,15	0,14	0,12
Silikat (μmol/L)	12,16	13,51	8,85
Ammonium (μmol/L)	0,11	0,16	0,19
Nitrat (μmol/L)	7,82	7,24	7,23
Phosphat (μmol/L)	0,64	0,62	0,49
Sauerstoff %	119	117	113
pH-Wert	8,03	8,02	8,02

Ostsee Gesamt-Tiefenprofil

Um einen Eindruck über das Verhalten der LHKW in den verschiedenen Wasserschichten in der gesamten Ostsee zu bekommen, wurden die Konzentrationen einiger ausgewählter Substanzen mit der Wassertiefe untersucht. Den Tiefenproben der Ostsee wurden zum Vergleich gemittelte Oberflächenwerte von der östlichen und westlichen Ostsee gegenübergestellt. Die regionale und tiefenabhängige Variabilität der beprobten Wassermassen wurde an einem Temperatur-Salzgehalts-Diagramm (TS-Diagramm) deutlich (Abb. 32).

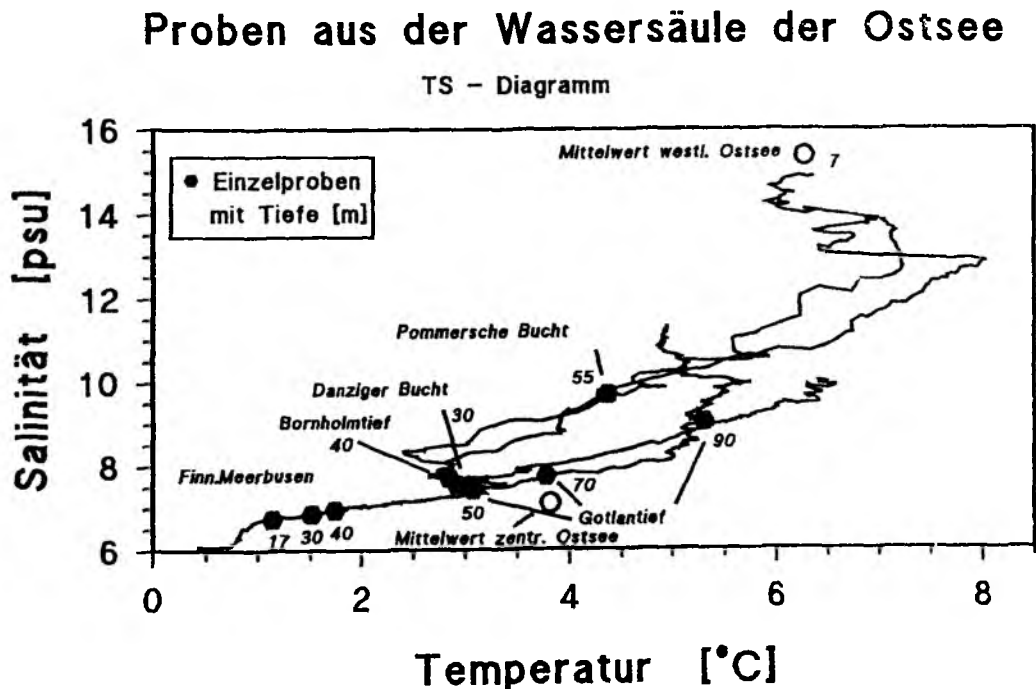


Abb. 32: TS-Diagramm der Ostsee-Proben eingebettet in die TS-Profile der Stationen

Zum Beispiel liegen die Meßpunkte vom Bornholmtief (40 m), der Danziger Bucht (30 m) und des Gotlantiefs (50 m) im TS-Diagramm eng beieinander, obwohl die Proben-

orte weit voneinander entfernt sind und andere Parameter, wie Nährstoffkonzentrationen, oder Konzentrationen von LHKW, unterschiedlich waren.

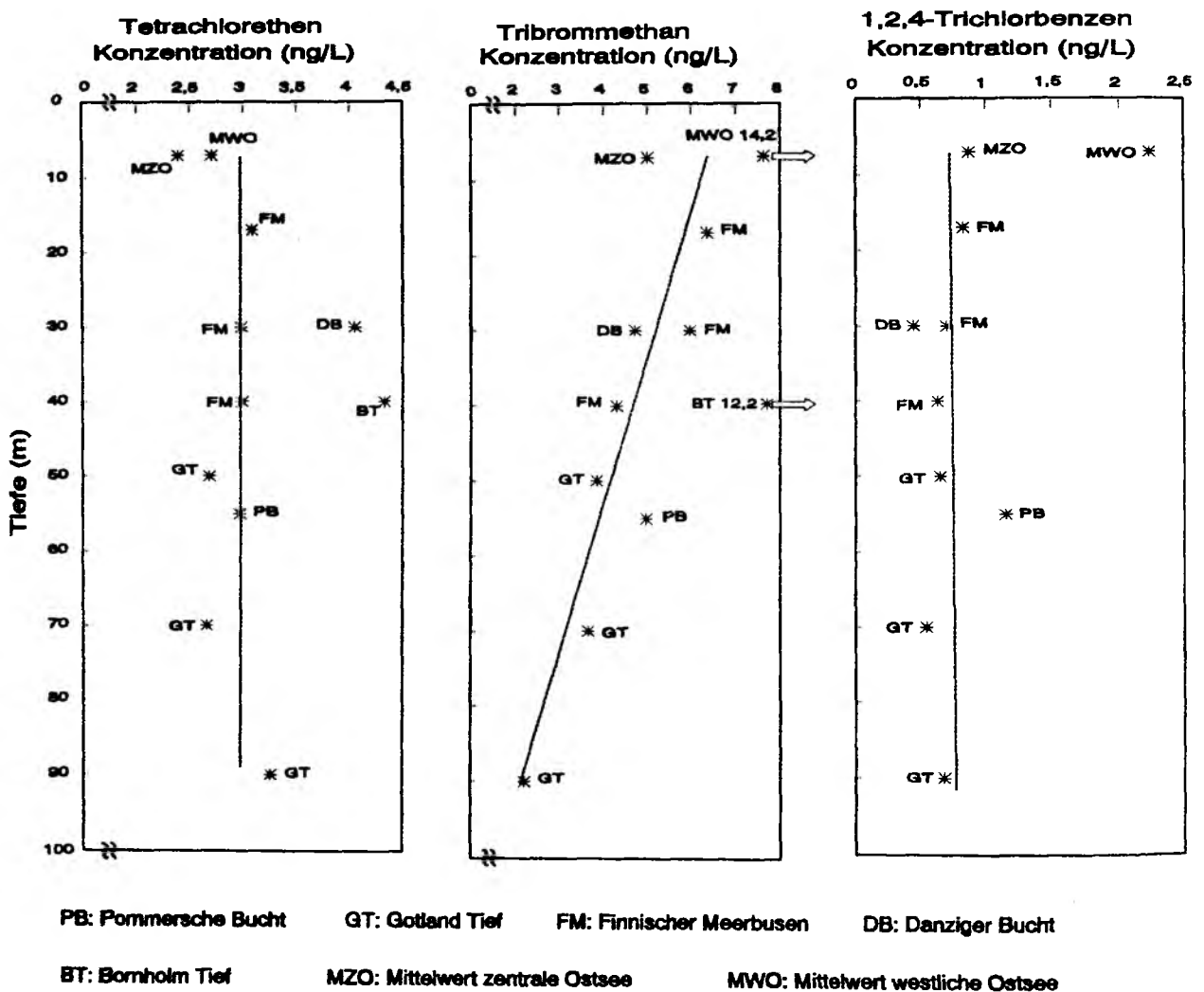


Abb. 33: Konzentrationen von Tetrachlorethen, Tribrommethan und 1,2,4-Trichlorbenzen aus verschiedenen Regionen und Wassertiefen der Ostsee

Die Konzentration von Tetrachlorethen liegt in allen beprobten Tiefen im Bereich von 3 ng/L. Abweichungen von diesem Wert treten in den Wasserproben Bornholmtief (40 m, 4,33 ng/L) und Danziger Bucht (30 m, 4,05 ng/L) auf.

Tribrommethan zeigt eine Konzentrationsabnahme mit der Tiefe von 6,37 ng/L in 17 m Tiefe des Finnischen Meerbusens auf 2 ng/L in 90 m Tiefe im Gotlandtief. Auch hier bilden die Wasserproben aus 40 m Tiefe des Bornholmtiefs und aus der Oberfläche der westlichen Ostsee Ausnahmen mit besonders hohen Tribrommethan-Konzentrationen. Ein Zusammenhang zwischen den Wassermassen der beiden Proben ist auszuschließen, wie auch die TS-Charakteristika der Wassermassen zeigen. 1,2,4-Trichlorbenzen findet sich in den Proben in einem Konzentrationsbereich von etwa 0,5 ng/L bis 1 ng/L in den unterschiedlichen Regionen und Tiefen. Die Vergleichsprobe Oberfläche westliche Ostsee ist mit über 2 ng/L deutlich stärker belastet.

3.2 Alkor 20 - Seereise im September '91

Die Untersuchungen während des Nordseexperiments wurden unter dem Gesichtspunkt der Austauschprozesse Ozean-Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung der Luftmassenbewegung über dem Meer durchgeführt (Jickells und Spokes, 1992). Das FS "Alkor" wurde nach meteorologischen Gesichtspunkten positioniert.

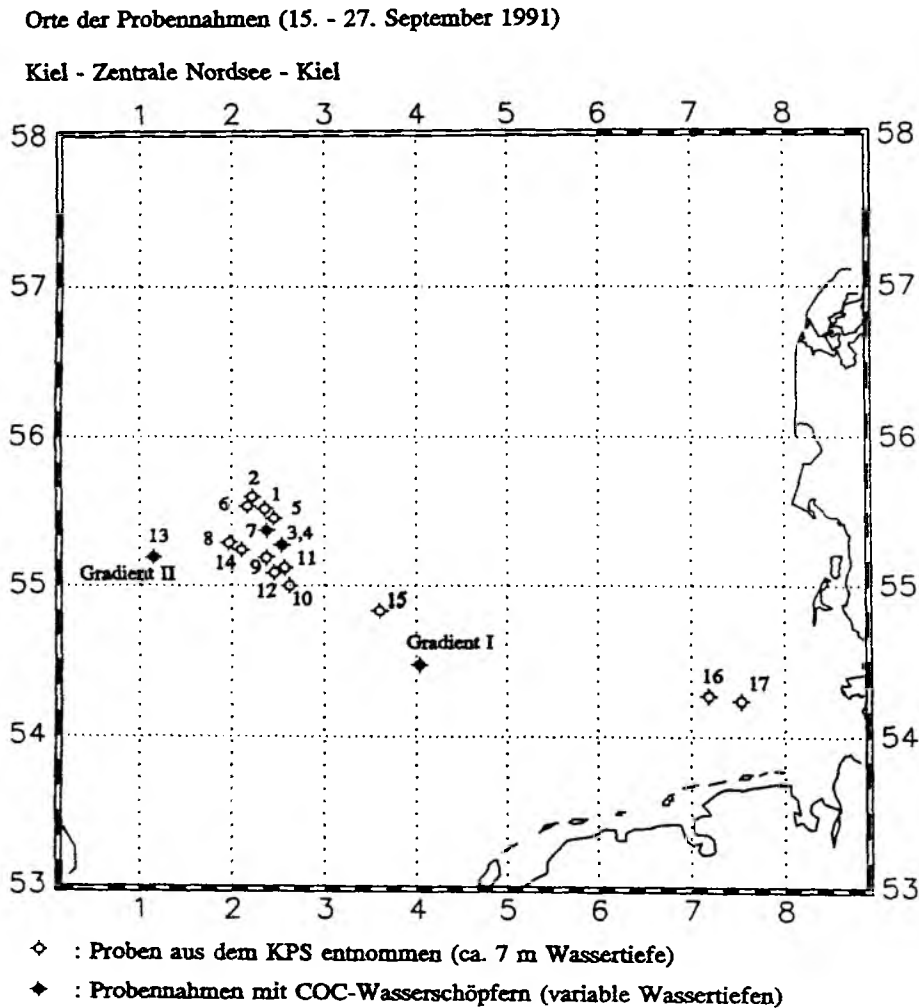


Abb. 34: Karte der Wasserprobennahmen (die Oberflächenproben sind nummeriert)

Für diese Stoffgruppe ist der Austausch Ozean-Atmosphäre, je nach den Konzentrationen der LHKW in den Kompartimenten, in beiden Richtungen möglich. Die bestimmen-

den Größen für die ausgetauschten Stoffmengen pro Fläche und pro Zeit (Flüsse) sind im wesentlichen die Windgeschwindigkeit, die Luftkonzentration und die Wasserkonzentration der LHKW. Um über die Oberflächenkonzentration der LHKW in der Nordsee informiert zu sein, wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem KPS entnommen und analysiert. Die Verknüpfung der Luftkonzentrationen mit den Wasserkonzentrationen in einem Austauschmodell erfolgt in Kapitel 4.

Auf 5 Stationen wurden auch größere Wassertiefen mit COC-Wasserschöpfern beprobt. Es wurden meteorologische und ozeanographische Parameter aufgezeichnet.

3.2.1 Wassermassenidentifizierung

Es wurden Proben aus einem Gebiet von ungefähr 1° bis 8° östlicher Länge und 54° bis 56° nördlicher Breite gewonnen. Der größte Teil der Proben wurde in dem eng begrenzten Gebiet 55,6°N bis 55°N und 2°E bis 2,6°E südlich der Doggerbank gewonnen.

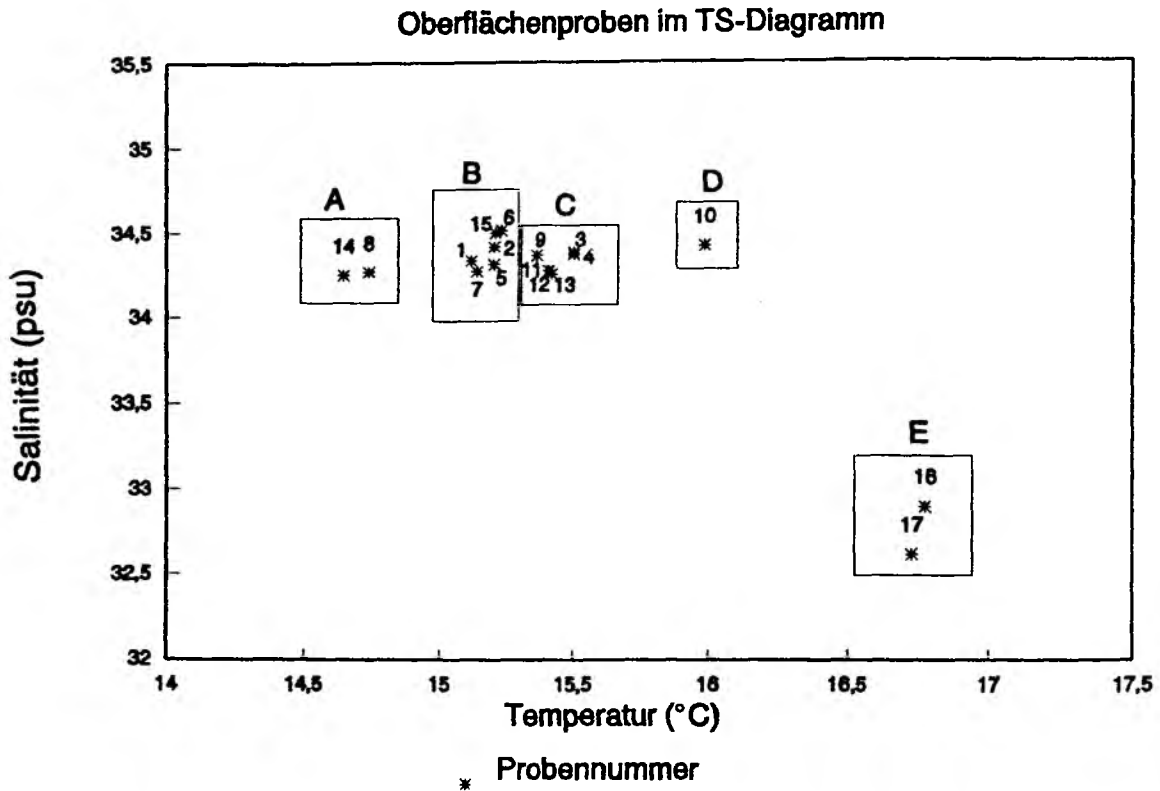


Abb. 35: Oberflächenproben während der Seereise Alkor 20 im TS-Diagramm

Das Probennahmegebiet liegt in einer Region, die durch zwei aufeinandertreffende Hauptströmungen der Nordsee geprägt ist, mit der Folge einer großräumigen horizontalen Durchmischung. Eine erste Übersicht der Proben wurde mit Hilfe eines TS-Diagramms erhalten.

Die Proben wurden nach ihrer TS-Charakteristik in fünf Bereiche eingeteilt (Abb. 35). Die Konzentrationsunterschiede der LHKW innerhalb und zwischen diesen Gruppen wurden gesondert untersucht (siehe unten). Die Bereiche A bis D wiesen einen im Mittel etwa gleichen Salzgehalt von 34,5 psu auf, die mittlere Temperatur nahm von

14,7°C auf 16°C zu. Der Bereich E weist noch etwas höhere Temperaturen bei einem um 2 psu niedrigeren Salzgehalt auf.

Vergleich der verschiedenen Temperatur-Salzgehalts-Bereiche

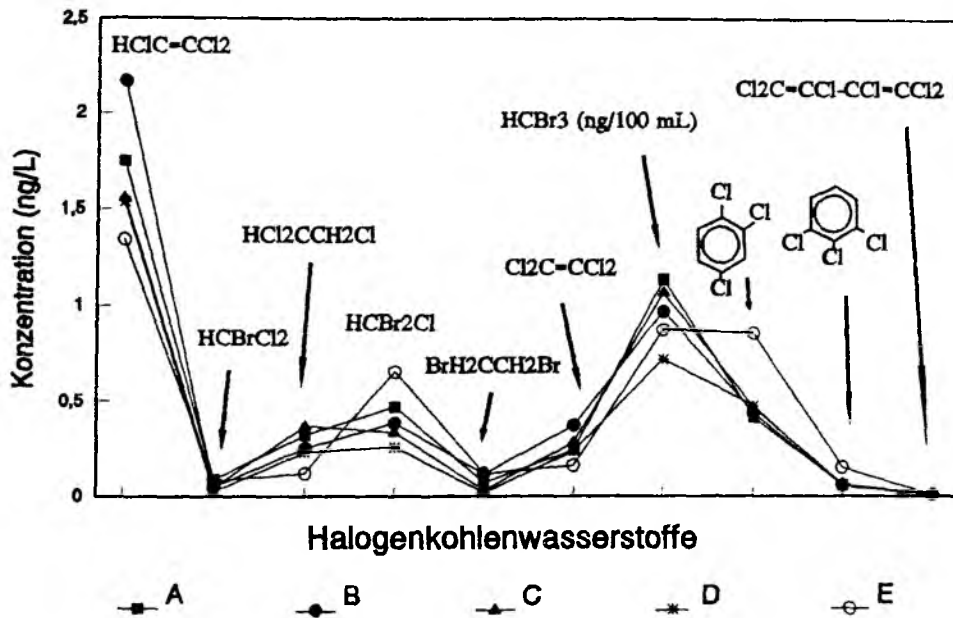


Abb. 36: Konzentrationsunterschiede an LHKW zwischen den verschiedenen TS-Bereichen

Die Konzentrationen innerhalb der TS-Bereiche wurden gemittelt, systematische Konzentrationsunterschiede an ausgewählten LHKW zwischen den Bereichen zu erkennen. Die Bereiche A bis D zeigen das gleiche Muster in der Konzentrationsverteilung von LHKW bei geringen Variationen in den Konzentrationen einzelner Substanzen. Ein Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Löslichkeit von Substanzen und den gefundenen Konzentrationen in den Temperaturbereichen existiert nicht.

Der im Salzgehalt abweichende Bereich E zeigt niedrigere Konzentrationen von Tetrachlorethen und 1,1,2-Trichlorethan und erhöhte Konzentrationen von 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbenzen. Die Probennahmeorte lagen schon deutlich näher an der Küste, so daß die Wassercharakteristik sehr wahrscheinlich durch die Einmischung von Flußwasser beeinflusst ist. Daß die ebenfalls über Flüsse ins Meer geleiteten leichtflüchtigeren

Verbindungen Tetrachlorethen und 1,1,2-Trichlorethen etwas niedriger konzentriert sind, könnte mit den höheren Temperaturen des Flußwassers im Spätsommer zusammenhängen, mit der Folge, daß LHKW schnell in die Atmosphäre abgegeben, und nicht bis ins Meer transportiert werden. Wahrscheinlicher ist, daß durch die starken südwestlichen Winde, die während des Probennahmezeitraumes und davor herrschten, Wasser aus dem niederländischen Wattenmeer in die Deutsche Bucht getrieben wurde. Dieses Wasser transportiert eine erhöhte Fracht an chlorierten Benzenen aus Flußwasser (Duinker et al., 1984), was die abweichenden Konzentrationen von 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbenzen in dem Bereich E erklären kann. Die abweichenden Konzentrationen anderer LHKW, zu kleineren und größeren Werten, bestätigt, daß hier vermutlich ein Wasserkörper ganz anderer Zusammensetzung beprobt wurde.

Weitere Informationen konnten aus dem Vergleich von Proben gleicher TS-Charakteristik gewonnen werden. Die Proben 3 und 4 (15,5°C und 34,38 bzw. 34,37 psu) wurden im Abstand von 3 Stunden mit zwei verschiedenen Probennahmesystemen genommen und ergaben keine signifikanten Unterschiede in den Konzentrationen der LHKW (siehe KPS-COC Vergleich Kap. 2).

Die KPS-Proben 11, 12 und 13 mit Temperaturen von 15,4°C und Salzgehalten von 34,27 psu, 34,25 psu und 34,27 psu hatten ebenfalls eine gut übereinstimmende TS-Charakteristik. Das Zeitintervall zwischen Probe 11 und 12 betrug 5 Stunden und zwischen Probe 12 und 13 ca. 19 Stunden. Die Konzentrationen von Trichlorethen, Dibromchlormethan, 1,1,2-Trichlorethan, Bromdichlormethan, 1,2-Dibromethan, Tetrachlorethen, 1,2,3-Trichlorbenzen, 1,2,4-Trichlorbenzen und Hexachlorbutadien zeigten keine wesentlichen absoluten Unterschiede. Wogegen Tribrommethan zwischen der Probe 11 und 12 einen Konzentrationsunterschied von 0,82 ng/L und zwischen 12 und 13 von 1,7 ng/L aufwies. Diese Werte liegen wesentlich über dem abgeschätzten Fehler von 0,25 ng/L. Unter der Voraussetzung, daß es sich um den gleichen Wasserkörper handelt, könnten Mechanismen wie Abgabe durch Algen, Wechselwirkung mit Partikeln oder mit dem Sediment oder aber Austauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre die Ursache für die Konzentrationsunterschiede sein. Tribrommethan könnte durch inhomogene biologische Produktion in den beobachteten Konzentrationsunterschieden auftreten. Die Proben 11 (55,12°N 2,58°E) und 12 (55,09°N 2,45°E) wurden auf einem sehr begrenzten Gebiet genommen und könnten die Konzentrationsentwicklung eines Wasser-

körpers innerhalb von 5 Stunden dokumentieren. Unter den besonderen Windverhältnissen in diesem Zeitraum könnten Austauschprozesse mit der Atmosphäre die Ursache für die beobachteten Konzentrationsunterschiede sein. So wurde am 18. und 19. September bei einer frischen Brise eine nur mäßig bewegte See beobachtet, am nächsten Tag flaute der Wind zunächst weiter ab und nahm dann bis in die Nacht vom 22. auf den 23. September auf Sturmstärke zu (Jickells und Spokes, 1992). Tribrommethan hatte in diesem Zeitraum eine Gleichgewichtskonzentration im Meerwasser von etwa 1,2 ng/L (siehe Kap. 4.3.1, Tab. 22), gefunden wurden etwa 12 ng/L. Durch biologische Produktion konnte sich besonders in der Zeit niedriger Windgeschwindigkeiten Tribrommethan im Wasser anreichern. Möglicherweise hatte der dann herrschende stürmische Wind einen deutlich erhöhten Gasaustausch bewirkt und die hohe Tribrommethan-Konzentration wieder abgebaut. Der Stofftransport durch die Oberfläche mußte zu Konzentrationsabnahmen von Tribrommethan von 0,82 ng/L in 5,25 Stunden führen. Bei einer durchmischten Wassersäule bis etwa 30 m Wassertiefe müßten durch einen Quadratmeter 4,7 µg Tribrommethan in einer Stunde ausgasen. Mit dem in Kapitel 4 vorgestellten und erweiterten Modell von Liss und Merlivat (1986) kann ein Fluß von 2,8 µg/m²*h berechnet werden. Somit könnte der Austausch Meer-Atmosphäre eine Erklärung für den Konzentrationsunterschied zwischen Probe 11 und 12 liefern.

3.2.2 Untersuchungen der Wassersäule

Es wurden zwei Temperatur-Salzgehaltsprofile aufgenommen. Mit der Information über die Schichtung der Nordsee wurden jeweils 3 Tiefen ausgewählt und mit COC-Wasserschöpfern für die Analyse von LHKW beprobt.

Profil I

Die Wassersäule südöstlich der Doggerbank ($54^{\circ}28'N$ $4^{\circ}02'E$) zeigte Durchmischung bis 32 m Wassertiefe mit $16,4^{\circ}C$ und 34,7 psu Salzgehalt. Zwischen 37 m und 42 m Wassertiefe wurde ein $5^{\circ}C$ kälteres Bodenwasser nachgewiesen. Der Salzgehalt war in allen Proben etwa gleich.

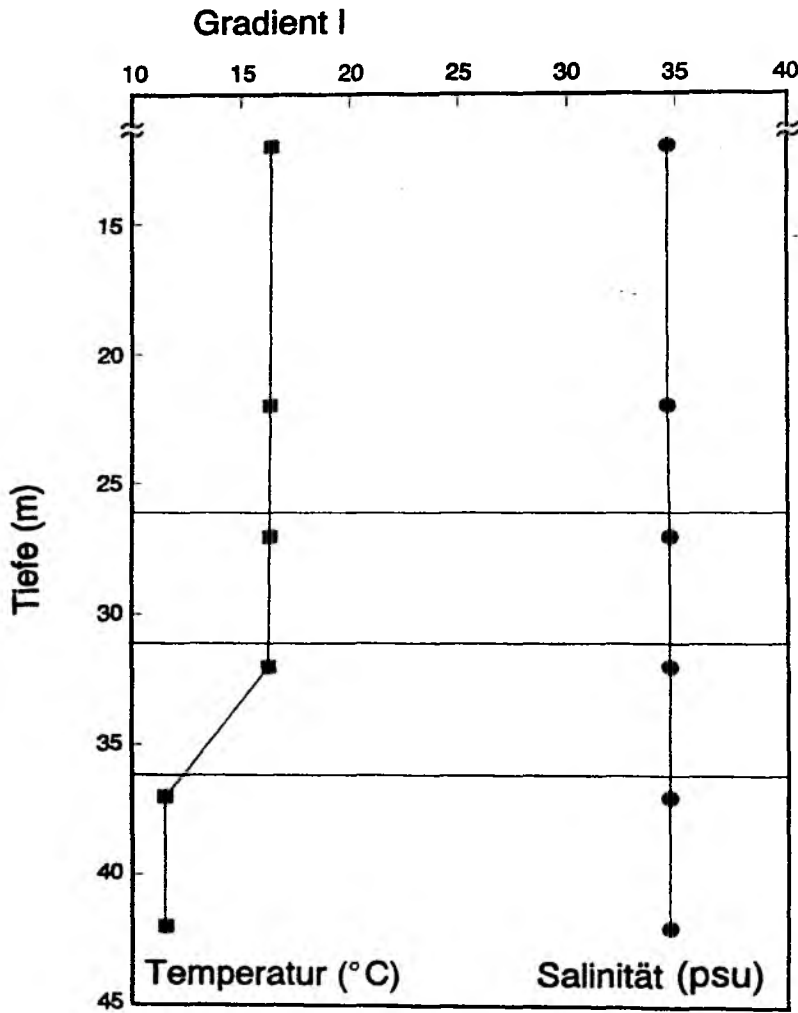


Abb. 37: TS-Profil aus 6 TS-Proben der Station $54^{\circ}28'N$ $4^{\circ}02'E$, südöstlich der Doggerbank

Die Untersuchung der Tiefen 27 m, 32 m und 37 m ergab, daß die LHKW-Konzentrationen in den Proben aus 27 m und 32 m Tiefe im allgemeinen gut übereinstimmten,

die Konzentration von Trichlorethen war in der 32 m-Probe deutlich niedriger und die 1,2,4-Trichlorbenzen hatte in der 27 m-Probe einen kleineren Wert. Die Konzentration von 1,2,4-Trichlorbenzen war in der 32 m-Probe mit 1,07 ng/L etwa gleich der Probe aus 37 m. 1,2,3-Trichlorbenzen hatte in der mittleren Probe schon einen erhöhten Wert gegenüber der Oberfläche. 1,1,2-Trichlorethan ist im Bodenwasser erniedrigt, 1,2-Dibrommethan und Dibromchlormethan weisen mit 0,66 ng/L und 0,74 ng/L ungefähr die doppelte Konzentration auf. Hexachlorbutadien wurde im Bodenwasser mit 0,5 ng/L nachgewiesen und auch Trichlorethen zeigte einen stark erhöhten Wert mit 5,22 ng/L. Tetrachlorethen (ca. 0,6 ng/L), Bromdichlormethan (0,03 ng/L) und Tribrommethan (11 ng/L) waren in allen Proben gleich konzentriert.

Tab. 13: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station 54°28'N 4°02'E

Tiefe (m)	27	32	37
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	1,00	0,06	5,22
Bromdichlormethan	0,03	0,02	0,03
1,1,2-Trichlorethan	0,35	0,31	< 0,01
Dibromchlormethan	0,33	0,23	0,74
1,2-Dibrommethan	0,30	0,23	0,66
Tetrachlorethen	0,66	0,56	0,68
Tribrommethan	10,29	10,39	11,34
1,2,4-Trichlorbenzen	0,20	1,07	1,13
1,2,3-Trichlorbenzen	0,07	0,11	0,37
Hexachlorbutadien	0,02	< 0,01	0,50

Profil II

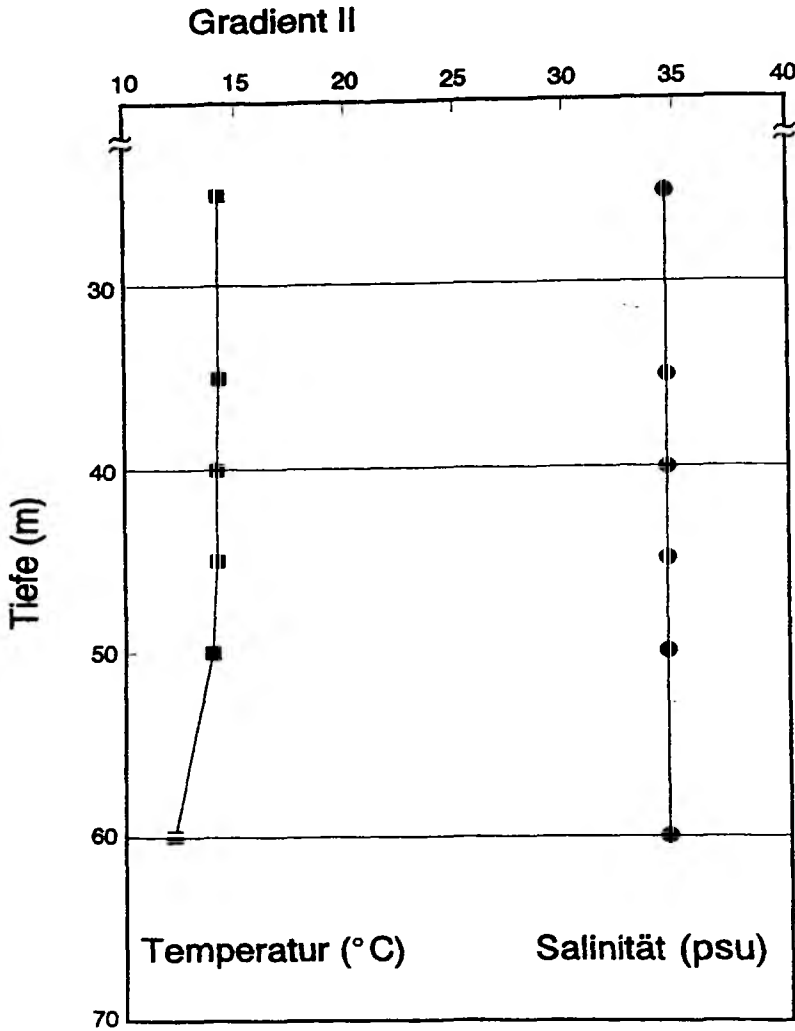


Abb. 38: TS-Profil aus 6 TS-Proben der Station 55°11'N 1°09'E,
nordwestlich der Doggerbank

Der zweite aufgenommene Gradient nordwestlich der Doggerbank (55°11'N 1°09'E) zeigt keine so deutliche Temperaturschichtung. Möglicherweise wurde die Wassersäule durch zwischenzeitliche stürmische Winde durchmischt. Die durchmischte Oberflächenschicht reichte bis 35 m Wassertiefe. Es zeigte sich ab 35 m bis 50 m Wassertiefe ein wenig ausgeprägter Temperaturgradient. Die Probe aus 60 m Wassertiefe zeigte eine um 2°C niedrigere Wassertemperatur als die darüberliegende Wassersäule.

Tab. 14: Konzentrationen von LHKW in verschiedenen Tiefen der Station 55°11'N 1°09'E

Tiefe (m)	30	40	60
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	2,13	0,91	2,04
Bromdichlormethan	0,15	0,16	0,21
1,1,2-Trichlorethan	0,40	0,35	0,34
Dibromchlormethan	0,76	0,77	1,01
1,2-Dibrommethan	0,09	0,08	0,11
Tetrachlorethen	1,45	1,29	0,65
Tribrommethan	13,49	12,92	12,00
1,2,4-Trichlorbenzen	0,53	0,50	0,43
1,2,3-Trichlorbenzen	0,07	0,07	0,07
Hexachlorbutadien	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Die Tiefen 30 m, 40 m und 60 m wurden auf chlorierte Kohlenwasserstoffe untersucht. Es gab wenige auffällige Unterschiede zwischen diesen Proben. Trichlorethen hatte in der 40 m-Probe eine geringere Konzentration. Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und 1,2-Dibrommethan waren im Bodenwasser etwas höher konzentriert. Tetrachlorethen und Tribrommethan wiesen abnehmende Konzentrationen mit der Tiefe auf.

3.3 Westliche Ostsee und Gotlandtief im Juli 1992

Die Seereise Alkor 32 wurde im Sommer 1992 durchgeführt (30.6.-7.7.) Die Fahrt führte entlang der Schleswig-Holsteinischen Ostseeküste durch die Kieler Bucht und die Lübecker Bucht und über die Bornholm See zu der Station Gotlandtief. Es wurden 11 Oberflächenproben aus dem Kieler Pumpsystem und auf 5 Stationen Proben aus tieferen Wasserschichten mit COC-Wasserschöpfern genommen und auf LHKW untersucht. Die Konzentrationen der LHKW wurden durch Daten über Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffe, Sauerstoff, Chlorophyll a und partikuläres Material ergänzt (Schultz-Tokos, pers. Mitt. 1992).

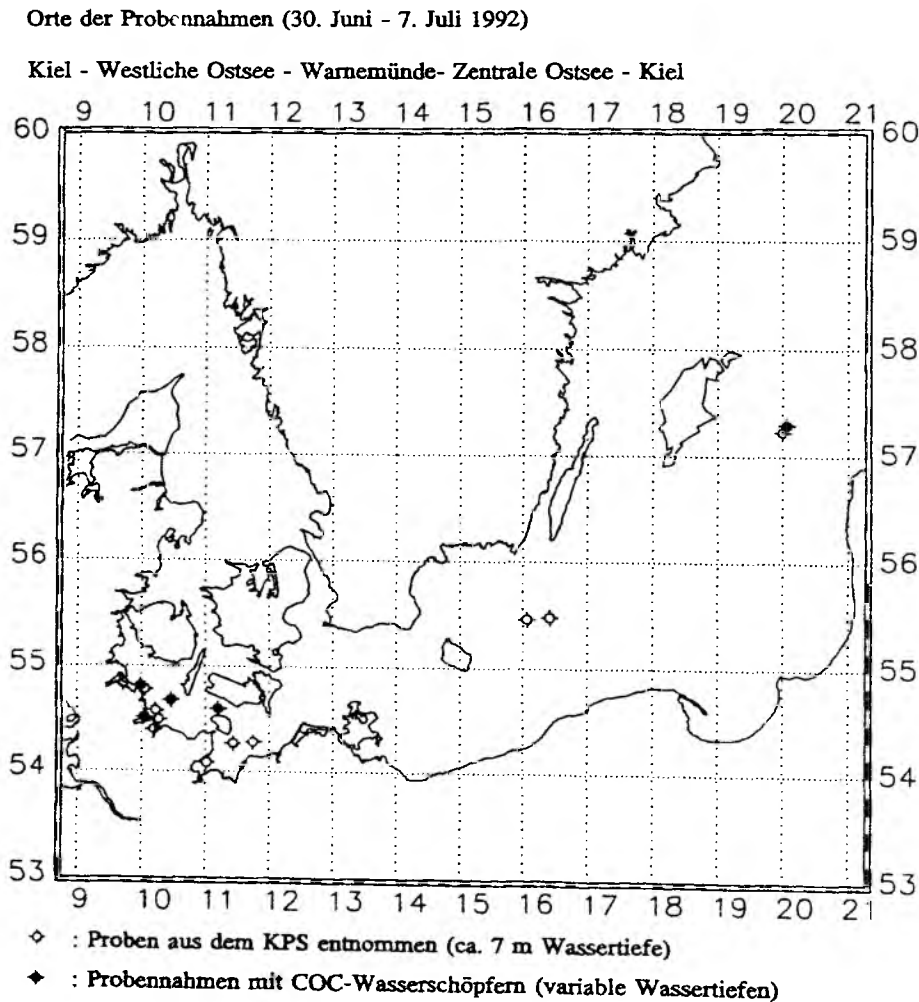


Abb. 39: Orte der Wasserprobennahmen

3.3.1 Oberflächenproben aus der Beltsee

Die Proben Flensburger Förde A, Wattenberg Kanal B, Vejsnaes Kanal C, Boknis Kanal D, Kieler Förde F, Fehmarn Belt G und Lübecker Bucht H und I wurden von Nordwesten nach Südosten entlang der Schleswig-Holsteinischen Küste sortiert.

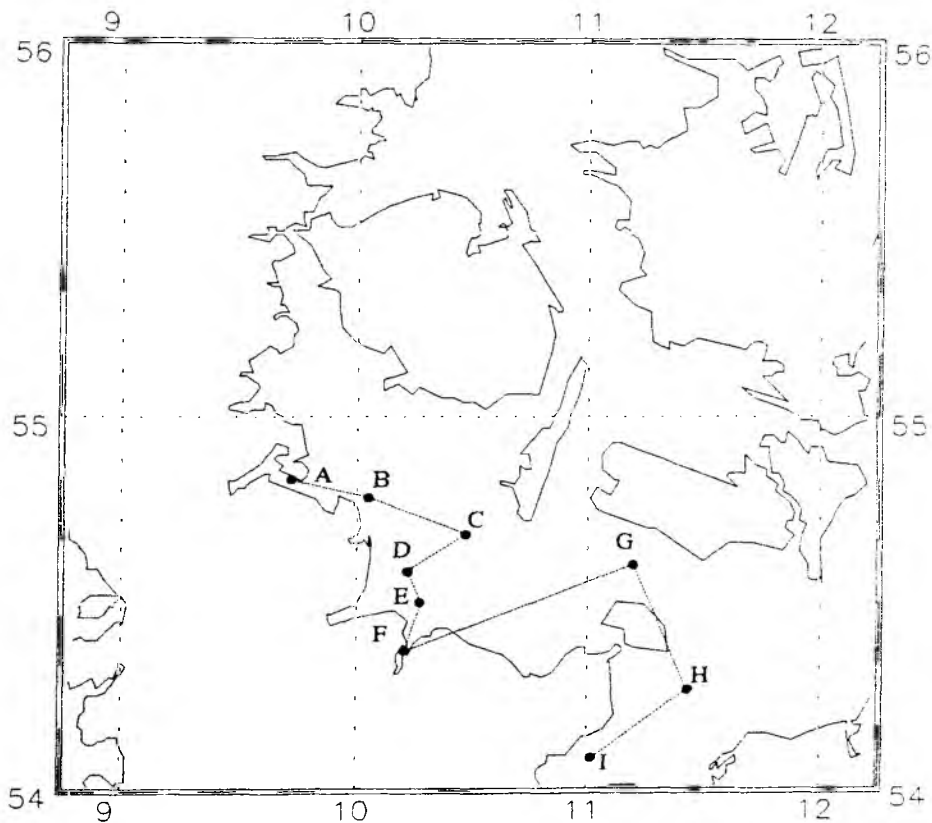


Abb. 40: Karte der Oberflächenproben aus der Beltsee

Die Temperaturen lagen zwischen $16,6^{\circ}\text{C}$ und 21°C und bei Salzgehalten von 10 psu bis 14 psu. Die höchsten Temperaturen wurden in den windgeschützten Förden, Flensburger und der Kieler Förde und vor der Küste Mecklenburg-Vorpommerns gefunden (A, F und H). Erwartungsgemäß wies das Wasser südlich der Meerengen Fehmarn Belt und Fehmarn Sund auf den Positionen H und I die niedrigsten Salzgehalte auf.

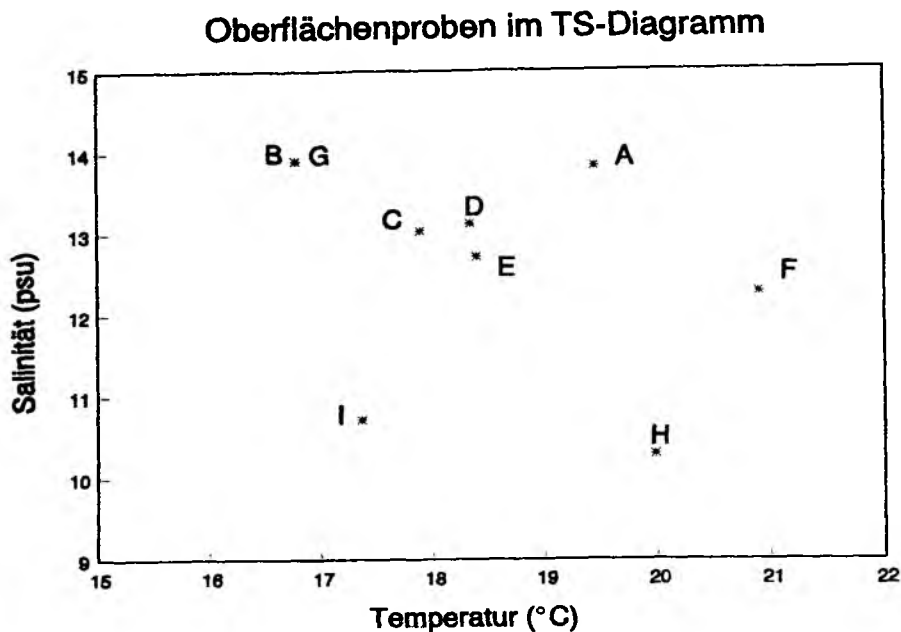


Abb. 41: Einteilung der Oberflächenproben anhand ihrer TS-Daten

Zwischen den Konzentrationen von LHKW bestanden Zusammenhänge mit Nährstoffen und partikulärem Material in der Oberfläche der Beltsee.

Von den Trihalomethanen wurde das Bromdichlormethan im Bereich der Erfassungsgrenze bestimmt. Nur die Probe D und G zeigten deutlich erhöhte Werte mit 0,5 ng/L bzw. 1,3 ng/L. Die Probe der Station D zeigt gleichzeitig auffällig hohe Konzentrationen von Phosphat, Silikat, Ammonium und Nitrat (Abb. 42) und eine besonders niedrige 1,2-Dichlorbenzen-Konzentration (LHKW-Konzentrationen siehe Abb. 43). Die Konzentrationen von Bromdichlormethan und Tribrommethan zeigen in den Proben ein sehr ähnliches Verteilungsmuster. Die Konzentrationen dieser beiden Substanzen sind in den Proben F und G wesentlich erhöht. Ebenfalls ist die Chlorophyll a Konzentration in den Proben F und G (neben der Probe I) erhöht, so daß hier von einer biogenen Quelle für Tribrom- und Dibromchlormethan ausgegangen werden kann. Damit ist bezüglich

Nährstoffe und partikuläres Material

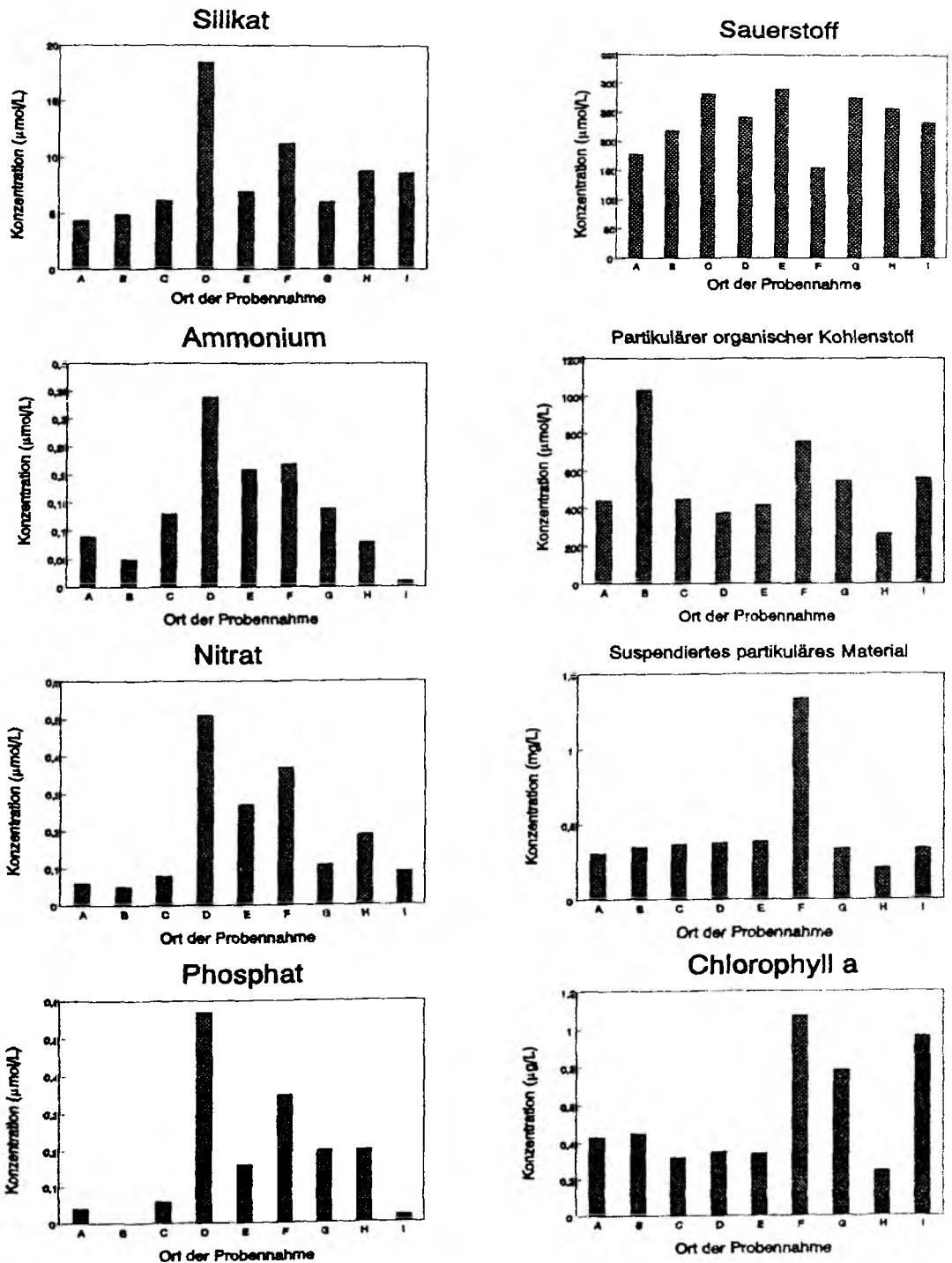


Abb. 42: Oberflächenschnitt entlang der Küste von Schleswig-Holstein: Nährstoffe und partikuläres Material

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

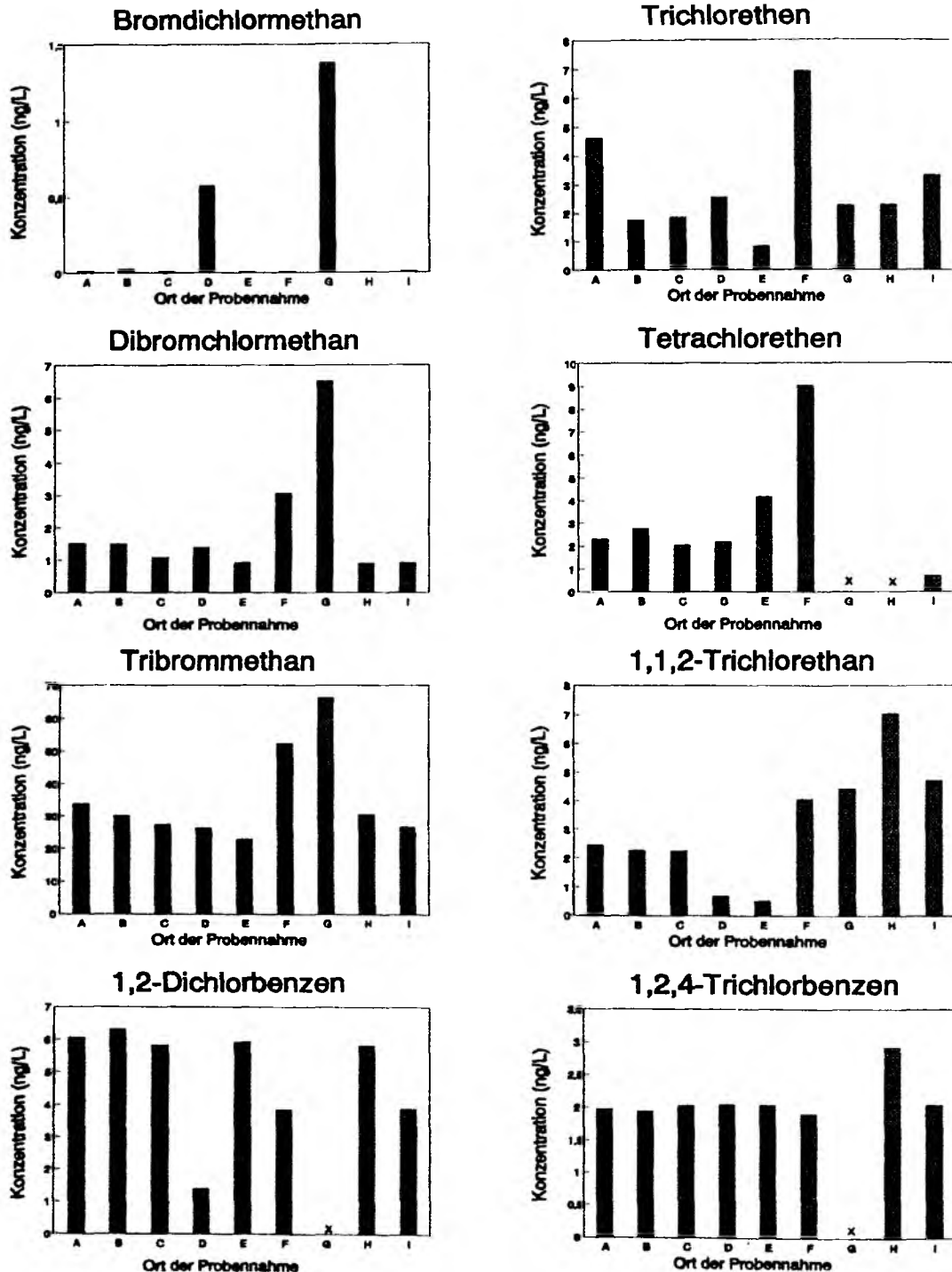


Abb. 43: Oberflächenschnitt entlang der Küste von Schleswig-Holstein: LHKW-Konzentrationen

Bromdichlormethan die Schlußfolgerung möglich, daß die erhöhte Konzentration in Probe D auf eine andere, anthropogene Quelle zurückzuführen ist. In der Probe G könnte die erhöhte Menge aus biogener Produktion des Phytoplanktons stammen oder als chemischer Abkömmling des biogenen Tribrommethans und des Dibromchlormethans über einen Chlor-Brom-Austausch entstanden sein.

Probe F weist für die Kieler Bucht verhältnismäßig niedrige Salzgehalte bei verhältnismäßig hohen Temperaturen auf, auch ist der Sauerstoffgehalt niedrig, bei gleichzeitiger hoher Partikelfracht. Die Konzentrationen der anthropogenen Substanzen Tri- und Tetrachlorethen sind hier deutlich höher, als in den übrigen Proben.

Die Wasserprobe H hat mit 20°C eine hohe Temperatur und mit 10,28 psu einen niedrigeren Salzgehalt als die Probe I aus dem Inneren der Lübecker Bucht. Die Konzentrationen an 1,1,2-Trichlorethan und 1,2,4-Trichlorbenzen sind in der Probe H hoch. Eine Belastung der äußeren Lübecker Bucht durch den Fluß Warnow ist durchaus vorstellbar. Auffällig sind die geringe Belastung mit partikulärem Material, die geringe Chlorophyll a Konzentration und die etwas erhöhten Nitrat-Werte.

Die Wasserprobe B zeigt eine stark erhöhte Konzentrationen von partikulärem organischem Kohlenstoff und erniedrigte Nährstoffgehalte.

3.3.2 Vertikale Verteilung von LHKW in der Ostsee

Ein Vergleich der Wasserproben aus unterschiedlichen Wassertiefen in der Flensburger Förde, der Eckernförder Bucht, der zentralen Kieler Bucht, dem Fehmarn Belt und dem Gotlandtief ergab einen Einblick in die vertikale Verteilung von LHKW in der sommerlichen Ostsee.

Flensburger Förde

Die Sprungschicht begann hier in 6 m Wassertiefe. Von dieser Tiefe an nahmen der Salzgehalt kontinuierlich von etwa 13 auf 20 psu zu und die Temperatur von 19°C auf 7°C in 25 m Tiefe ab. Die Proben aus den beiden Tiefen 7 und 14 m sind recht unterschiedlich. Die tiefere Probe zeigte deutlich erhöhte Nährstoffgehalte und mit 159 $\mu\text{mol/l}$, gegenüber 218 $\mu\text{mol/l}$ in der 7 m-Probe, eine niedrigere Sauerstoffkonzentration.

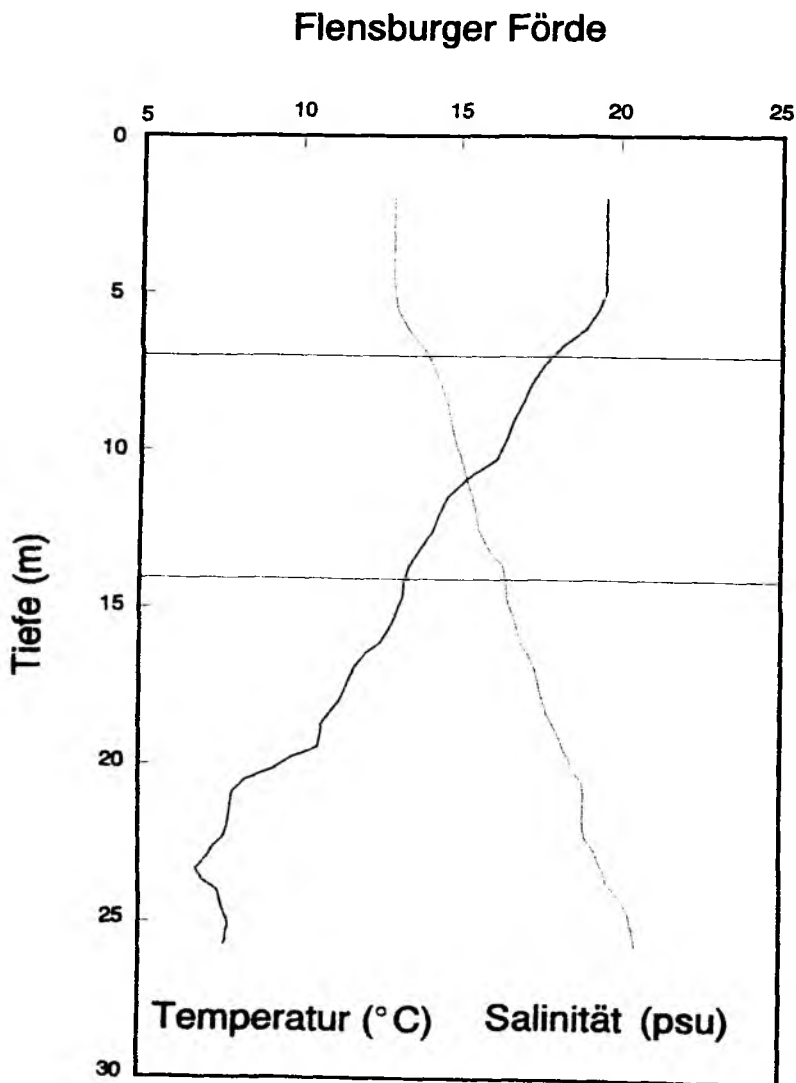


Abb. 44: TS-Profil in der Flensburger Förde (54°48,5'N 9°58,5'E)

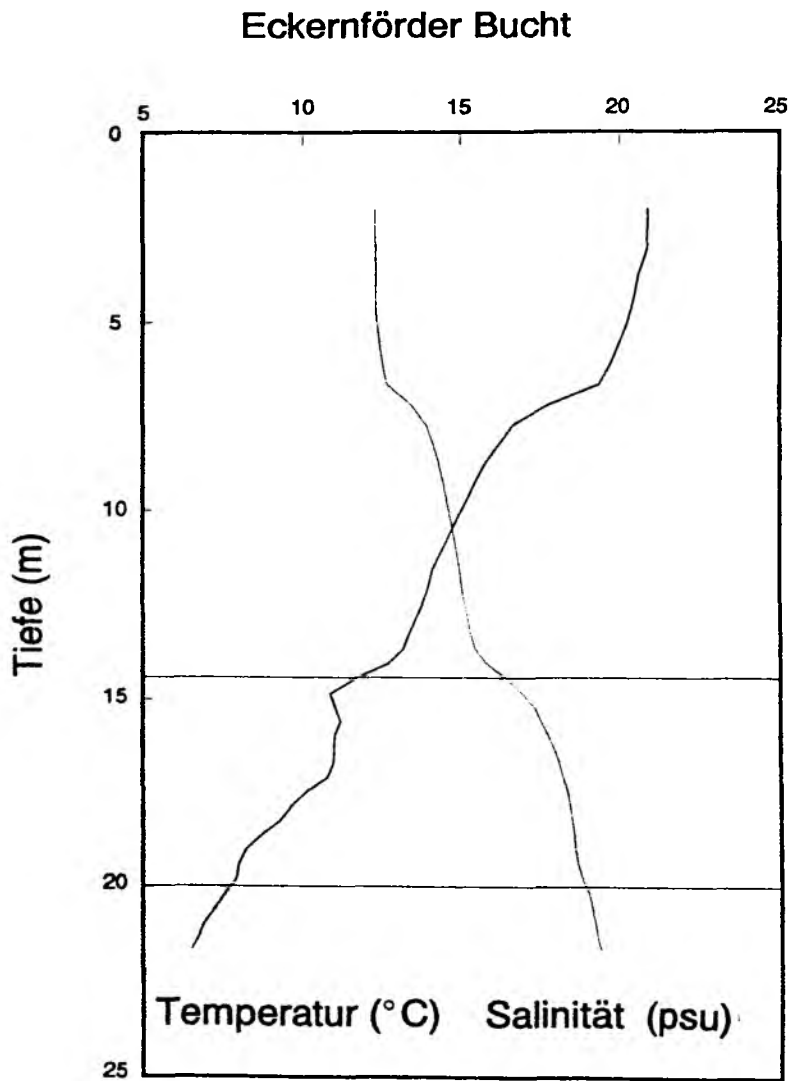
In der 14 m-Probe sind auch einige LHKW-Konzentrationen deutlich erhöht. Tribrommethan ist mit 42 ng/L und Dibromchlormethan mit 2 ng/L etwa 30 % höher konzentriert als in der Probe aus 7 m Tiefe. Trichlorethen, 1,2-Dichlorbenzen und 1,2-Dibromethan sind noch stärker erhöht, wogegen Bromdichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan und 1,2,4-Trichlorbenzen in beiden Tiefen etwa gleich konzentriert sind.

Tab. 15: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Flensburger Förde

Tiefe	7	14
LHKW (ng/L)		
Trichlorethen	1,76	2,84
Bromdichlormethan	0,03	0,02
1,1,2-Trichlorethan	2,26	2,03
Dibromchlormethan	1,49	2,13
1,2-Dibromethan	< 0,01	0,14
Tetrachlorethen	2,76	2,11
Tribrommethan	30,13	41,84
1,2-Dichlorbenzen	6,33	10,10
1,2,4-Trichlorbenzen	1,94	1,70
Nährstoffe (μmol/L)		
Nitrit	0,01	0,22
Silikat	4,9	21,0
Ammonium	0,05	0,23
Nitrat	0,05	1,57
Phosphat	0	0,7
Sauerstoff	218	159

Eckernförder Bucht

Die Wassersäule der Eckernförder Bucht hatte zwei Sprungschichten, die erste begann in 7 m und die zweite in 13 m Wassertiefe.



*Abb. 45: TS-Profil in der Eckernförder Bucht
(54°31,0'N 10°1,5'E)*

Hier wurde das Wasser der zweiten Sprungschicht (14 m) und das Bodenwasser (20 m)

untersucht. Trichlorethen, 1,1,2-Trichlorethan, Dibromchlormethan und Tetrachlorethen sind in der Sprungschicht um ein Vielfaches gegenüber dem Bodenwasser erhöht. 1,2-Dibrommethan, Tribrommethan und 1,2-Dichlorbenzen sind immer noch deutlich erhöht, nur 1,2,4-Trichlorbenzen weist im Bodenwasser eine höhere Konzentration auf. In der Oberfläche waren die Nährstoffe deutlich reduziert und schon in 14 m Wassertiefe wurde eine erheblich geringere Sauerstoffkonzentration als in der Oberfläche gefunden. Im Bodenwasser wurden hohe Nährstoffkonzentrationen und noch niedrigere Sauerstoffwerte ermittelt.

Tab. 16: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Eckernförder Bucht

Tiefe (m)	7	14	20
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	0,83	4,49	0,40
Bromdichlormethan	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,1,2-Trichlorethan	0,51	2,35	0,76
Dibromchlormethan	0,92	1,68	0,69
1,2-Dibrommethan	0,01	0,20	0,17
Tetrachlorethen	4,17	2,46	< 0,01
Tribrommethan	22,88	30,90	22,42
1,2-Dichlorbenzen	5,94	5,74	3,94
1,2,4-Trichlorbenzen	2,04	1,72	2,10
Nährstoffe ($\mu\text{mol/L}$)			
Nitrit	0,1	0,24	0,24
Silikat	6,9	23,5	42,7
Ammonium	0,21	0,23	3,7
Nitrat	0,27	0,51	3,37
Phosphat	0,16	0,66	0,87
Sauerstoff	291	153	131

Zentrale Kieler Bucht

In der Kieler Bucht wurde eine 7 m-Probe gerade unterhalb der durchmischten Oberflächenschicht und eine Bodenwasserprobe aus 27 m untersucht.

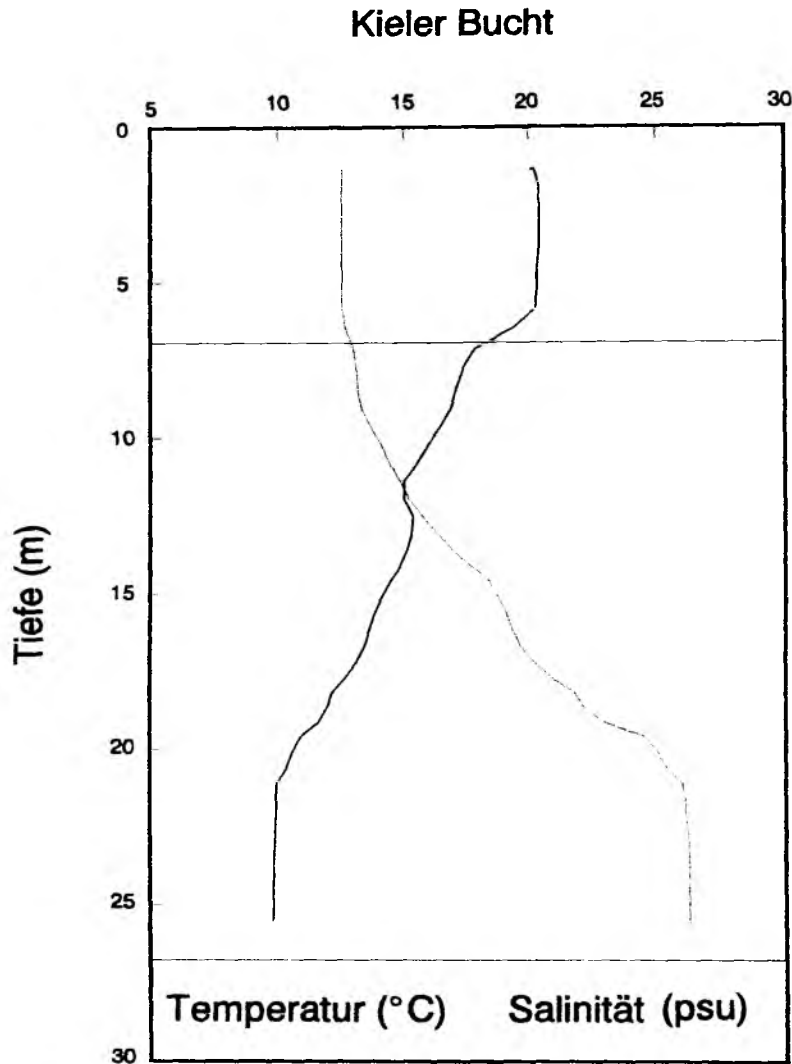


Abb. 46: TS-Profil in der Kieler Bucht ($54^{\circ}41'N$ $10^{\circ}28'E$)

Die Nährstoffwerte lagen im Bodenwasser wieder deutlich über den Konzentrationen, die in der Oberflächenprobe nachgewiesen werden konnten. Die Sauerstoffversorgung des Bodenwassers in der zentralen Kieler Bucht war mit $208 \mu\text{mol/L}$ aber noch sehr gut.

Im Bodenwasser der Eckernförder Bucht wurden nur 131 $\mu\text{mol/L}$ gemessen. Das Bodenwasser wies stark erhöhte Trichlorethen-, Bromdichlormethan-, Dibromchlormethan-, Tribrommethan- und 1,2-Dibromethan-Konzentrationen auf. 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorethan und die schwerer flüchtigen 1,2-Dichlorbenzen und 1,2,4-Trichlorbenzen sind in beiden Proben ähnlich konzentriert. Die hohe Primärproduktion hatte die Nährstoffe in der Oberfläche weitgehend verbraucht.

*Tab. 17: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station
Kieler Bucht*

Tiefe	7	27
LHKW (ng/L)		
Trichlorethen	1,87	4,21
Bromdichlormethan	< 0,01	0,88
1,1,2-Trichlorethan	2,23	1,88
Dibromchlormethan	1,08	3,50
1,2-Dibromethan	< 0,01	1,26
Tetrachlorethen	2,03	2,67
Tribrommethan	27,51	47,51
1,2-Dichlorbenzen	5,83	4,11
1,2,4-Trichlorbenzen	2,03	1,24
Nährstoffe ($\mu\text{mol/L}$)		
Nitrit	0,02	0,14
Silikat	6,1	15,4
Ammonium	0,13	1,2
Nitrat	0,08	3,66
Phosphat	0,06	0,79
Sauerstoff	283	208

Fehmarn Belt

Auf der Station im Fehmarn Belt wurden die Tiefen 7 m, 14 m und 24 m beprobt. Die Nährstoffe zeigen deutlich erhöhte Konzentrationen mit zunehmender Tiefe. Trichlorethen, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan und 1,2-Dibrommethan sind in der mittleren Tiefe gegenüber dem Bodenwasser stark und gegenüber der Probe aus der geringeren Tiefe leicht erhöht.

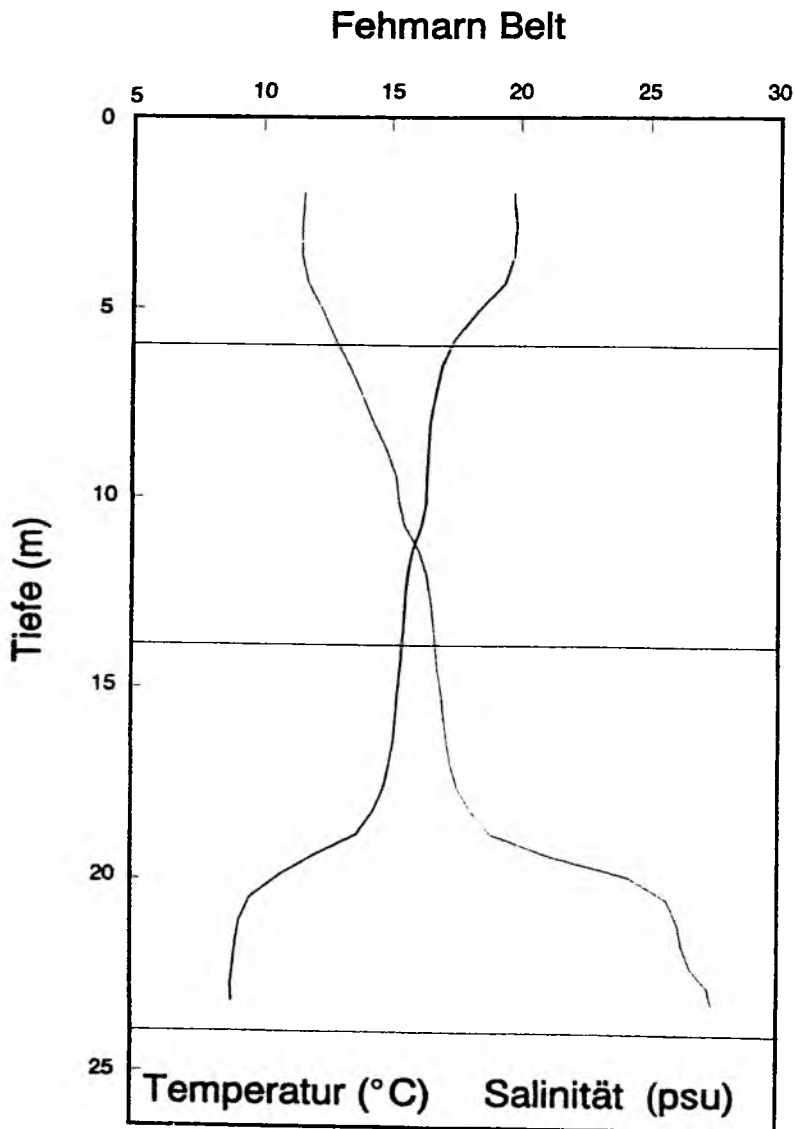


Abb. 47: TS-Profil im Fehmarn Belt (54°36'N 11°12'E)

Die Konzentration von 1,1,2-Trichlorethan nimmt mit der Tiefe ab. Die Chlorbenzene 1,2-Dichlorbenzen und 1,2,4-Trichlorbenzen konnten hier nur im Bodenwasser nachgewiesen werden. Auffällig sind die sehr hohen Tribrommethan-Konzentrationen in der 7 m- und der 14 m-Probe bei weitgehend stark reduzierten Nährstoffkonzentrationen, was auf eine besonders hohe biologische Produktion in den Tagen vor der Probennahme hindeutet.

Tab. 18: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Fehmarn Belt

Tiefe (m)	7	14	24
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	2,26	5,60	3,94
Bromdichlormethan	1,38	1,43	0,44
1,1,2-Trichlorethan	4,43	3,40	2,51
Dibromchlormethan	6,51	8,32	3,15
1,2-Dibromethan	1,77	2,78	0,68
Tribrommethan	66,4	70,0	47,5
1,2-Dichlorbenzen	< 0,01	< 0,01	1,92
1,2,4-Trichlorbenzen	< 0,01	< 0,01	1,22
Nährstoffe ($\mu\text{mol/L}$)			
Nitrit	0,01	0,03	0,17
Silikat	6,0	8,6	23,4
Ammonium	0,14	0,6	2,4
Nitrat	0,11	0,8	5,82
Phosphat	0,2	0,43	1,05
Sauerstoff	276	251	173

Gotlandtief

Das Gotlandtief wurde in 7 m, 50 m und in der sauerstoffarmen Tiefe 120 m beprobt. Trichlorethen, 1,1,2-Trichlorethan, 1,2-Dibromethan, Bromdichlormethan und Tribrommethan sind in der Oberfläche in wesentlich höheren Konzentrationen nachzuweisen. Entgegen den zunehmenden Silikat-Konzentrationen mit der Tiefe, nehmen die Konzentrationen von Tribrommethan und Bromdichlormethan deutlich mit der Tiefe ab, was wieder die Algenproduktion als Quelle der beiden LHKW wahrscheinlich macht.

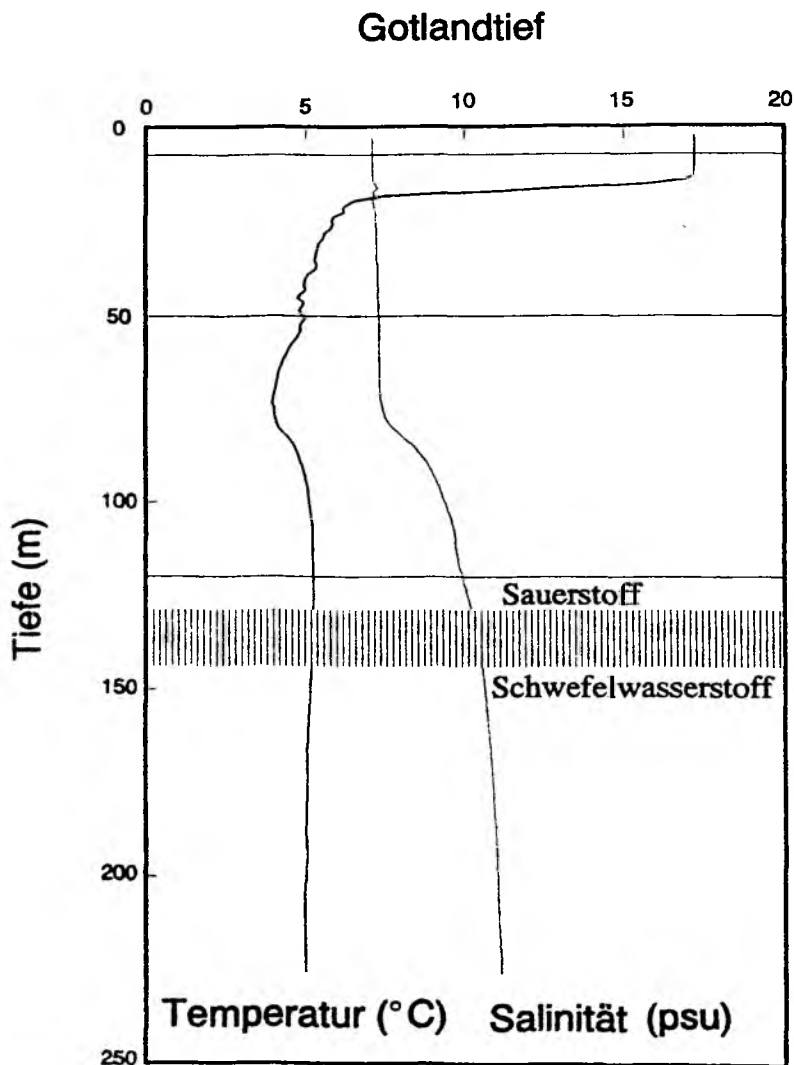


Abb. 48: TS-Profil der Station Gotland Tief (57°18'N 20°04'E)

Tab. 19: Konzentrationen von LHKW und Nährstoffen in verschiedenen Tiefen der Station Gotlandtief

Tiefe	7	50	120
LHKW (ng/L)			
Trichlorethen	6,59	0,14	0,58
Bromdichlormethan	0,01	0,01	0,01
1,1,2-Trichlorethan	6,93	0,84	0,99
Dibromchlormethan	3,59	0,93	0,34
1,2-Dibromethan	6,01	0,01	0,01
Tetrachlorethen	2,85	2,12	2,93
Tribrommethan	36,84	16,55	6,26
1,2-Dichlorbenzen	3,10	1,06	x
1,2,4-Trichlorbenzen	3,44	3,44	x
Nährstoffe ($\mu\text{mol/L}$)			
Nitrit	0,04	0,01	0,14
Silikat	9,8	13,4	49,2
Ammonium	0,13	1,69	0,09
Nitrat	0,11	0	7,62
Phosphat	0,03	0,5	2,45
Sauerstoff	333	349	18

x: nicht ausgewertet

Tetrachlorethen bleibt in allen beprobten Tiefen gerade unter 3 ng/L. Die Nährstoffe Silikat und Phosphat nehmen mit der Tiefe zu. Nitrat ist in der 50 m-Probe verbraucht und Ammonium deutlich höher als in der 7 m und 120 m-Probe.

3.4 Vergleichende Darstellung der drei Expeditionen

Mit den oben beschriebenen Seereisen im Frühjahr 1991 (Alkor 17) durch Nord- und Ostsee, im Sommer 1991 durch die Nordsee (Alkor 20) und im Sommer 1992 durch die Ostsee (Alkor 32), liegen Frühjahres- und Sommerdaten für Nord- und Ostsee vor.

Die Nordsee wurde in einen zentralen (Zentr. Nordsee) und einen südöstlichen Teil (SE-Nordsee), die südliche Ostsee in einen westlichen (SW-Ostsee) und einen östlichen Teil (SE-Ostsee) gegliedert. Diese vier Bereiche wurden aufgrund der TS-Charakteristika und der Konzentrationsverteilungen der LHKW ausgewählt. Die Oberflächenkonzentrationen der LHKW wurden für diese Meeresgebiete und für die Jahreszeiten Frühjahr und Sommer gemittelt. Die räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilung wird auf diese Weise deutlich.

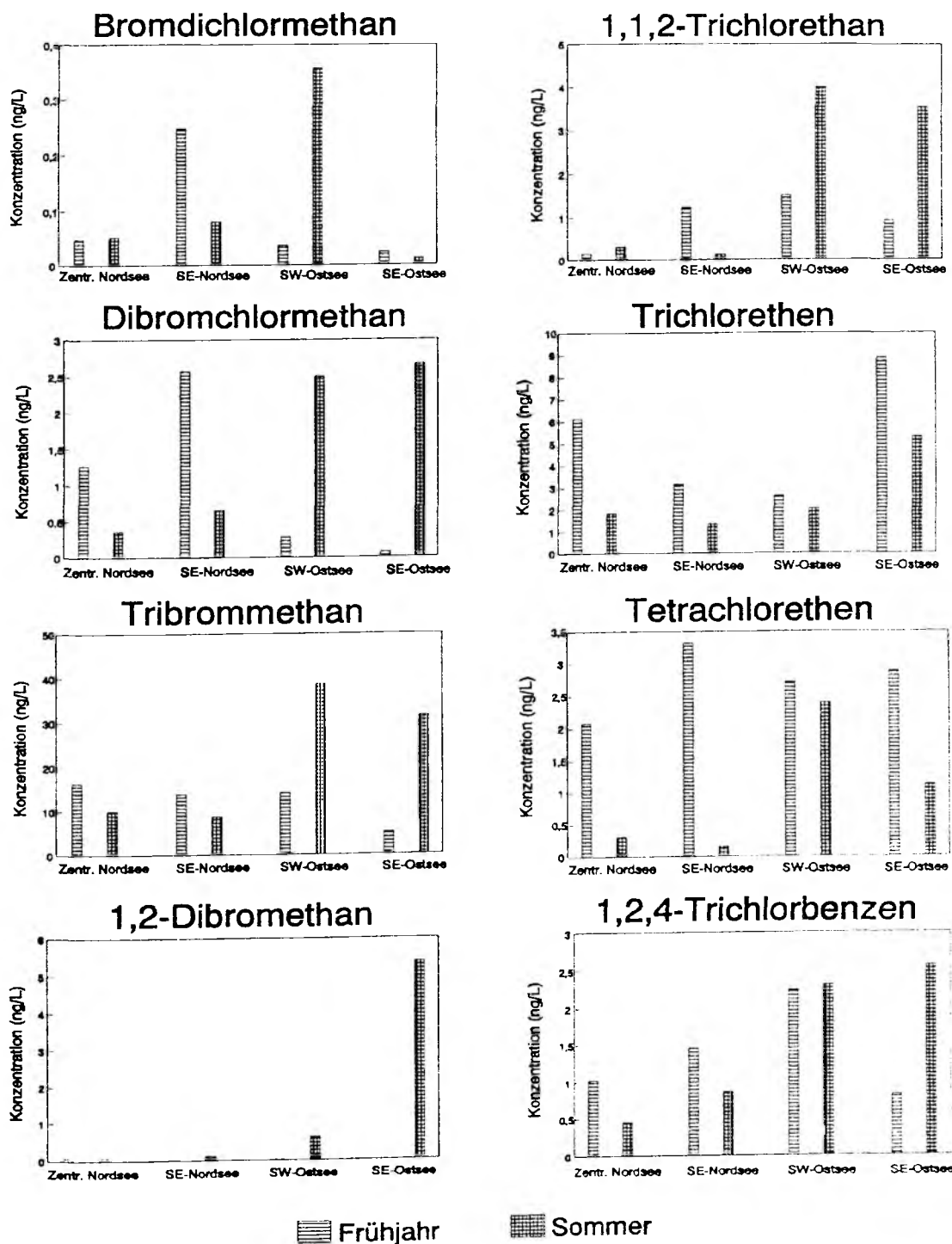


Abb. 49: Regionale und saisonale Unterschiede der Konzentrationen von LHKW in der Ostsee und der Nordsee

In Abb. 49 sind die bromierten LHKW links und die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe rechts dargestellt. Die bromierten LHKW wiesen in der Nord- und der Ostsee eine unterschiedliche Entwicklung vom Frühjahr zum Sommer auf. So waren die Sommerkonzentrationen von Dibromchlormethan, Tribrommethan und auch 1,2-Dibromethan in der Ostsee mehrfach höher als in der Nordsee. Bromdichlormethan wurde nur im Sommer in der südwestlichen Ostsee in einer hohen Konzentration gefunden. In der Nordsee waren die Frühjahreskonzentrationen der Trihalomethane höher, in der südöstlichen Nordsee sogar um ein Vielfaches höher als im Sommer. Dabei unterschieden sich die Konzentrationen der Trihalomethane untereinander jeweils um eine Größenordnung. Trihalomethane stammen zum Teil aus biogener Quelle, oder sie sind Folgeprodukte biogener Substanzen durch Bromid- Chloridaustausch im Meerwasser. Sie können auch aus einer "anthropogen erzeugten biogenen" Quelle stammen: So ist es denkbar, daß die von Kraftwerken verursachte Wassererwärmung im Kühlwasserkreislauf oder im Umfeld des Einleitungsbereiches eine bessere Vermehrungsgrundlage für Algen schafft, was einen besonders deutlichen Einfluß auf die biologische Produktion in den kalten Jahreszeiten Winter und Frühjahr hätte. Auf diese Weise könnten Algenblüten außerhalb des üblichen Jahresganges ausgelöst werden und zu höheren Konzentrationen von biogenen LHKW in Flüssen und im Küstenbereich führen.

Die 1,2-Dibromethan-Konzentrationen in der Ostsee waren denen der Trihalomethane, sehr ähnlich (Abb. 49), so könnte auch diese Substanz zum Teil aus biogener Quelle entstanden sein. Daß auch 1,1,2-Trichlorethan das gleiche Muster wie Tribrommethan und Dibromchlormethan zeigte, legt eine gemeinsame biogene oder anthropogene Quelle dieser drei Substanzen nahe. Die Frühjahresalgenblüte setzte in der Ostsee später ein als in der Nordsee. In der östlichen Ostsee herrschten noch winterliche Bedingungen im März 1991. So können die sehr niedrigen Konzentrationen der bromierten LHKW in diesem Gebiet nicht überraschen.

Trichlorethen, Tetrachlorethen, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan weisen wesentlich niedrigere Sommerkonzentrationen gegenüber den Frühjahreskonzentrationen in der zentralen und besonders in der südöstlichen Nordsee auf. Die Ursache dafür könnte in einer erhöhten Abgabe der leichtflüchtigen Substanzen an die Atmosphäre bei der um etwa 10°C höheren Wassertemperatur der Elbe liegen. Das heißt, die Stoffe sind schon oberhalb der Mündung in die Atmosphäre verdampft. Eventuell wurde dieser

Effekt durch die starken südwestlichen Winde des Spätsommers unterstützt, die saubere Luft vom Atlantik über Nord- und Ostsee brachten (Quack, 1993).

Trichlorethen zeigt die höchsten mittleren Konzentrationen stets im Frühjahr. Die höchsten Werte werden in der zentralen Ostsee und der zentralen Nordsee erreicht. Die Werte in der zentralen Ostsee sind auch im Sommer sehr hoch. Die Konzentrationen von Tetrachlorethen sind ebenfalls im Frühjahr stets höher als im Sommer. Die Konzentration in der Beltsee liegt im Sommer deutlich höher, im Vergleich zu der Nordsee und der zentralen Ostsee.

1,2,4-Trichlorbenzen zeigt in Nordsee und Ostsee gegenläufiges Verhalten. So sind die Sommerwerte dieser schwerer flüchtigen Verbindung in der Ostsee höher als im Frühjahr und in der Nordsee liegen die Konzentrationen im Frühjahr höher. In der zentralen Ostsee liegt die Konzentration im Sommer über 2 ng/L. In der Beltsee sind kaum Unterschiede zwischen Frühjahr und Sommer zu erkennen und die Werte liegen ebenfalls über 2 ng/L.

4 Austausch von LHKW zwischen Meer und Atmosphäre

4.1 Stoffaustausch zwischen flüssiger Phase und Gasphase

Wird ein löslicher, nicht reaktiver Stoff in ein System aus flüssiger und gasförmiger Phase in hinreichender Verdünnung eingebracht, verteilt er sich in den Phasen und der angestrebte Endzustand läßt sich mit dem Henry-Gesetz voraussagen. Ist dieser Zustand der Gleichgewichtskonzentration noch nicht erreicht, wird durch einen Stofftransport das Ungleichgewicht abgebaut. Der Austausch kann dabei diffusiv und turbulent sein. Den ersten Vorgang beschreibt das Diffusionsgesetz. Im Labor läßt sich der rein diffusive Vorgang durch besondere Bedingungen erzeugen. In der natürlichen Umwelt wird er dagegen selten an der Grenzfläche Meer-Atmosphäre zu beobachten sein, da die Meere und die Atmosphäre durch zahlreiche Kräfte in chaotischer Bewegung gehalten werden. Bei der Beschreibung dieser komplexen Vorgänge mit einem Modell werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Voraussetzungen gemacht, die dann zu verschiedenen Betrachtungsweisen der Phänomene führen.

4.2 Modellierung der Austauschphänomene Meer-Atmosphäre

Verschiedene Modelle wurden entwickelt, um das Verhalten von Substanzflüssen an der Phasengrenze zu bestimmen. Im "thin film model" ("stagnant film model", "two layer model" und "two resistance model") setzt man die Existenz von zwei dünnen Schichten auf der Wasser- und der Luftseite voraus, in denen keine Turbulenzen auftreten. In diesen Schichten gilt dann das Diffusionsgesetz.

Filmmodell

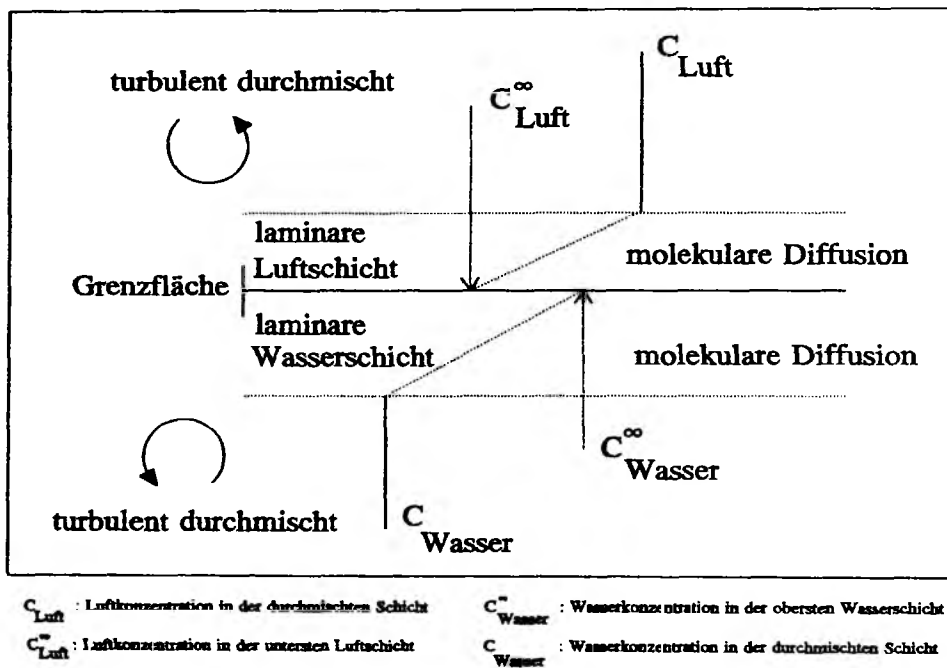


Abb. 50: Darstellung der Grenzflächen zwischen durchmischter Atmosphäre und durchmischem Meer nach Liss und Slater (1974)

Die oberste beliebig dünne Wasserschicht befindet sich stets im Gleichgewicht mit der untersten aufliegenden Luftschicht. Für diesen Grenzfall eines Gleichgewichts gilt das Henry-Gesetz, auch wenn es aufgrund von Gradienten auf beiden Seiten ein Gleichgewicht in einem eigentlich dynamischen Prozeß ist.

Die Schichten auf der Wasser- und der Luftseite der Grenzfläche stellen zwei in Reihe

geschaltete Widerstände für diffundierende Gasmoleküle dar (Whitman, 1923; Liss, 1974). Für hydrophobe Stoffe wird der Widerstand in der Gasphase, für hydrophile Stoffe der Widerstand in der Wasserphase vernachlässigbar (Liss und Merlivat, 1986). In der Wassermasse darunter und in der Luft über der Grenzfläche nimmt man gute Durchmischung und eine gleichmäßige Konzentration an. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Austausches ist die molekulare Diffusion durch die Grenzschicht mit dem größeren Widerstand. Der Fluß ist direkt proportional dem Diffusionskoeffizienten des Stoffes.

Im "surface renewal" (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951) beziehungsweise "film replacement" Modell setzt man voraus, daß kleine Bereiche des Oberflächenfilms in regelmäßigen zeitlichen Abständen gegen Wasser aus der durchmischten Schicht darunter ausgetauscht werden. Die Erneuerungsfrequenz des Films ist dabei für die Geschwindigkeit des Austausches bestimmend.

Das "boundary layer model" (Deacon, 1977) ist ein mikrometeorologisches Modell, in dem das Wasser mit seiner sehr viel höheren Dichte als feste Phase angenommen wird und in der Luft eine Eddydiffusion, eine wirbelkontrollierte Diffusion, stattfindet. Die Schmidtzahl (substanz-, temperatur- und medienabhängig) und die Reibungsgeschwindigkeit der Luft sind die bestimmenden Größen. Die Reibungsgeschwindigkeit ist näherungsweise der zwanzigste Teil der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe (Liss, 1983). Das Deacon-Modell (4.1) unterschätzt bei Windgeschwindigkeiten von über ca. 4 m/s die in der Natur beobachteten totalen Transfergeschwindigkeiten (Liss und Merlivat, 1986).

$$(4.1) \quad K = 0,082 \cdot Sc^{-\frac{2}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_W}} \cdot u_*$$

K : Totale Transfergeschwindigkeit

Sc : Schmidtzahl

ρ_L : Dichte Luft

ρ_W : Dichte Wasser

u_ : Reibungsgeschwindigkeit Wind*

4.2.1 Die Bedeutung der Wellen für Austauschprozesse

Gleichmäßige Wellen sind kein Anzeichen einer erhöhten Turbulenz und erhöhen in keiner Weise die Durchmischungsgeschwindigkeit des Oberflächenwassers. Ein Ansatz, der überprüft, ob Kapillarwellen etwa die Erneuerungsfrequenz der Filmschollen im "surface renewal model" steuern, führte zu dem Ergebnis, daß etwa 100 Kapillarwellen durch eine Filmscholle laufen, bevor dieser ausgetauscht wird. Dies macht einen Zusammenhang unwahrscheinlich (Hasse, 1980).

Brechende, sehr kleine Wellen führen zu einem verstärkten Austausch zwischen Meer und Atmosphäre. Der Oberflächenfilm, in dem sich der Gradient ausbildet, wird in Bereichen von Divergenzen dünner, was den Gradienten verstärkt und den Austausch beschleunigt. Konvergenzen ziehen kleine Bereiche dieses Films in tieferes Wasser und beschleunigen damit den Austausch. Laborversuche zeigen, daß bei hohen Windstärken ein wesentlicher Teil der Oberfläche mit Divergenzen bedeckt ist. Unter ozeanischen Bedingungen sind die Verhältnisse unübersichtlicher. Unter den Kräften großer Wellen und unter Schaumkronen sollte die Dichte der Divergenzen wieder abnehmen, dafür verstärken erhöhte Blasen- und Gischtbildung den Austausch (Csanady, 1990).

Beim Auftreten von brechenden Wellen (ab 6 m/s Windgeschwindigkeit) wird der mit dem "thin film model" berechnete Fluß für Sauerstoff von dem beobachteten Fluß um zwei bis drei Größenordnungen übertroffen (Wallace und Wirick, 1992). Als Erklärung für diese hohen Austauschgeschwindigkeiten wird von den Autoren der in Zusammenhang mit brechenden Wellen auftretende Luftblaseneintrag in das Meerwasser angegeben. Bis in eine Tiefe von 19 m wurde von den Autoren ein schneller Anstieg der Sauerstoffkonzentration beobachtet.

4.2.2 Synthese verschiedener Modelle mit Laborversuchen und Umweltexperimenten

Die verschiedenen Phänomene des Gasaustausches, die stark von den Umweltbedingungen abhängen, wurden von Liss und Merlivat (1986) auf der Grundlage des "two layer model" (Whitman, 1923; Liss und Slater, 1973) zusammengefaßt. Die Parametrisierung wurde mit Daten aus Tracer-Experimenten in der Umwelt an verschiedenen Substanzen

durchgeföhrt.

LHKW sind lipophil. Somit ist die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht auf der Wasserseite geschwindigkeitsbestimmend und der Gradient in der Grenzschicht der Luft kann vernachlässigt werden. Die Basis für die Berechnung des Flusses über die Grenzfläche Ozean-Atmosphäre bildet die Gleichung von Whitman (1923).

$$(4.2) \quad F = K \cdot \left(\frac{c^L}{H} - c^W \right)$$

F : Nettofluß

K : Totale Transfergeschwindigkeit

C^L : Luftkonzentration

C^W : Wasserkonzentration

H : Henry-Konstante

Die Konzentrationsdifferenz ergibt sich aus dem Unterschied von herrschender Meerwasserkonzentration und der Konzentration, die im Meerwasser im Gleichgewicht mit der Luftkonzentration zu finden sein müßte. Das Produkt aus der sogenannten totalen Transfergeschwindigkeit *K* und der Konzentrationsdifferenz ergibt einen Stofftransport (4.2). Dieser Stofftransport ist ein Nettofluß, da er schon die Differenz zwischen Eintrag und Austrag darstellt.

Die sogenannte "totale Transfergeschwindigkeit" des Stoffes wird von der Windgeschwindigkeit, der Wassertemperatur und den Eigenschaften des betrachteten Stoffes, die sich in der substanz- und bedingungsabhängigen Schmidtzahl ausdrücken, bestimmt. Aufgrund verschiedener Proportionalitäten zwischen totaler Transfergeschwindigkeit und der Windgeschwindigkeit (10 m Höhe) wurden drei Bereiche angepaßt, deren Benennung sich an der Beschaffenheit der Meeresoberfläche orientiert. Es wurden die Regime glatte Oberfläche durch die Formel (4.3), rauhe Oberfläche durch die Formel (4.4) und das Regime der brechenden Wellen durch die Formel (4.5) eingeföhrt.

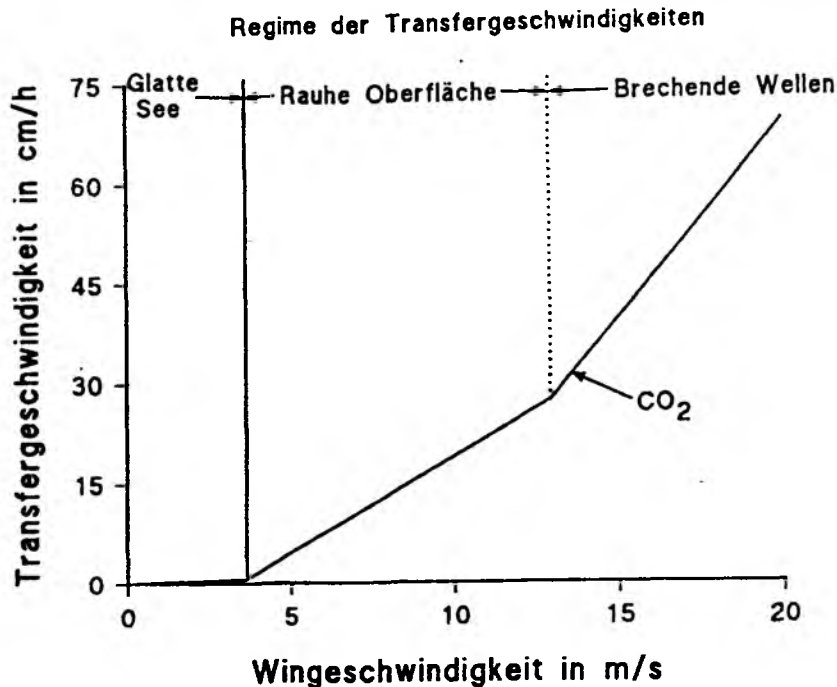


Abb. 51: Zusammenhang zwischen totaler Transfargeschwindigkeit und der Wingeschwindigkeit für Kohlendioxid (nach Liss und Merlivat 1986)

$$(4.3) \quad K = 0,17u \quad , \text{ für } u \leq 3,6$$

$$(4.4) \quad K = 2,85u - 9,65 \quad , \text{ für } 3,6 < u \leq 13$$

$$(4.5) \quad K = 5,9u - 49,3 \quad , \text{ für } u > 13$$

K: Totale Transfargeschwindigkeit (cm/h)

u: Wingeschwindigkeit (10 m Höhe, m/s)

Die Parametrisierung erfolgte für eine Schmidtzahl von 600 (Kohlendioxid) bei einer Temperatur von 20°C. Soll das Modell auf andere Gase bei abweichenden Temperaturen angewendet werden, müssen Korrekturen durchgeführt werden.

Mit einer Exponentialfunktion (4.6) wurde die Temperaturkorrektur der Schmidtzahl von Kohlendioxid mit guter Übereinstimmung an Meßwerte durchgeführt (Jähne, 1980).

$$(4.6) \quad Sc_{CO_2}(T) = 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{4374}{T}\right)}$$

$Sc_{CO_2}(T)$: *Schmidtzahl von Kohlendioxid bei der Temperatur T (K)*

Um von der Schmidtzahl von Kohlendioxid auf die Schmidtzahl leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe umzurechnen, wurde von Plaß-Dülmer (1992) die Wilke-Chang-Gleichung zu Hilfe genommen. Eine Umrechnung der Schmidtzahl von Kohlendioxid auf die Schmidtzahlen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe wurde nach einigen Umformungen über die 0,6te Potenz der Molekularvolumenverhältnisse durchgeführt.

Um die totale Transfargeschwindigkeit von Kohlendioxid auf die totale Transfargeschwindigkeiten der LHKW umzurechnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Massenabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit verwendet. Geht man von einer gleichen mittleren Translationsenergie und gleicher mittlerer freier Weglänge aller in der Wasserphase gelösten Moleküle aus, so verhalten sich die Geschwindigkeiten der Moleküle wie die reziproken Quadratwurzeln ihrer Massen (Atkins, 1986). Die mittlere Geschwindigkeit ist näherungsweise proportional dem Diffusionskoeffizienten, und dieser ist wiederum umgekehrt proportional der Schmidtzahl (4.7).

$$(4.7) \quad \frac{Sc_{CO_2}^T}{Sc_X^T} = \sqrt{\frac{m_{CO_2}}{m_X}}$$

$Sc_{CO_2}^T$: *Schmidtzahl von Kohlendioxid bei gegebener Temperatur*

Sc_X^T : *Schmidtzahl der Substanz X bei gegebener Temperatur*

m_{CO_2} : *Molekülmasse von Kohlendioxid*

m_X : *Molekülmasse der Substanz X*

Diese Näherung führt für die einatomigen Gase zu guter Übereinstimmung mit Meßwerten (Tab. 20)

Tab. 20: Vergleich der experimentell bestimmten Schmidtzahl mit der angenäherten Schmidtzahl für einatomige Gase

Edelgas	m_x	$(m_x)^{1/2}$	Schmidtzahl gemessen (10°C) *	Schmidtzahl berechnet **
He	4,0	2	230	(230)
Ne	20,2	4,5	445	517
Kr	83,8	9,2	1090	1058
Xe	131,3	11,5	1408	1322
Rn	222	14,9	1610	1714

*: Jähne et al. (1987) **: in Bezug auf Helium

Die Umrechnung der Transfargeschwindigkeiten von einem Stoff auf einen anderen gelingt über eine Potenz der Schmidzahlenverhältnisse (4.8).

$$(4.8) \quad K_2 = K_1 \cdot \left(\frac{Sc_1}{Sc_2} \right)^n$$

K_1 : Totale Transfargeschwindigkeit der Substanz 1

K_x : Totale Transfargeschwindigkeit der Substanz 2

Sc_1 : Schmidtzahl der Substanz 1

Sc_2 : Schmidtzahl der Substanz 2

Bei gegebenen Wassertemperaturen sind die Schmidzahlen von Kohlendioxid für andere Temperaturen mit Formel (4.9) berechenbar, und die Umrechnung auf die Schmidzahl der LHKW wird durch Formel (4.10) möglich. Mit dieser Schmidzahl und der über die Formeln für die Austauschregime (4.3), (4.4) oder (4.5) parametrisierte Transfargeschwindigkeit von Kohlendioxid bei 20°C ist die Transfargeschwindigkeit der LHKW für beliebige Temperaturen berechenbar. Die Transfargeschwindigkeit ergibt sich für

Windgeschwindigkeiten von über 3,6 m/s über die Wurzel des Verhältnisses der Schmidt-zahlen (Watson et al., 1991).

$$(4.9) \quad K_X^T = \sqrt{\frac{600}{Sc_X^T}} \cdot (2,85u - 9,65) \quad , \text{ für } 3,6 < u \leq 13$$

$$(4.10) \quad K_X^T = \sqrt{\frac{600}{Sc_X^T}} \cdot (5,9u - 49,3) \quad , \text{ für } u > 13$$

K_X^T : Totale Transfergeschwindigkeit der Substanz X
bei der Temperatur T (cm/h)

Sc_X^T : Schmidtzahl der Substanz X
bei der Temperatur T (K)

u : Windgeschwindigkeit (10 m Höhe, m/s)

Der Stofftransport der LHKW über die Grenzschicht Atmosphäre-Meer wird von einem Konzentrationsgradienten in der Wassergrenzschicht angetrieben. Die Konzentrationsdifferenz über die laminare Grenzschicht ergibt sich aus der LHKW-Konzentration in der turbulent durchmischten Schicht an der Untergrenze und der Gleichgewichtskonzentration der Luft an der Obergrenze, die mit der substanz- und temperaturabhängigen Henry-Konstante berechnet werden kann.

Tab. 21: Molmassen und dimensionslose Henry-Konstanten (25°C) einiger LHKW

Substanzen	Molmassen	Henry-Konstanten
Trichlorethen	131 g/mol	0,371 ²⁾
Bromdichlormethan	164 g/mol	0,098 ¹⁾
Dibromchlormethan	208 g/mol	0,040 ¹⁾
1,2-Dibromethan	188 g/mol	0,013 ²⁾
Tetrachlorethen	166 g/mol	0,928 ²⁾
Tribrommethan	256 g/mol	0,025 ²⁾

1) Pankow und Rosen (1988) 2) Mackay und Shiu (1981)

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Henry-Konstante und der reziproken absoluten Temperatur (Hunter-Smith et al., 1983). Die Autoren ermittelten für die Halogenkohlenwasserstoffe Iodmethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan Geraden mit sehr ähnlichen Steigungen (3581 K \pm 242 K). Der Unterschied zwischen den Substanzen lag im Achsenabschnitt. Da für die LHKW jeweils mindestens eine Henry-Konstante für eine Temperatur bekannt ist, konnte so eine Temperaturkorrektur für die LHKW vorgenommen werden (4.11).

$$(4.11) \quad H^{T_1} = H^{T_2} \cdot \exp \left(\frac{3581}{T_2} - \frac{3581}{T_1} \right)$$

H^{T_x} : dimensionslose Henry-Konstante bei der Temperatur T_x

T_x : Absolute Temperatur (K)

, für $x = 1, 2$

Das hier verwendete Modell ist nun vollständig:

Für die herrschenden Temperaturen und Windgeschwindigkeiten sind die Transfergeschwindigkeiten der LHKW nun berechenbar. Die Henry-Konstante kann nun ebenfalls für andere Temperaturen korrigiert werden. So ist es möglich die temperaturabhängige Konzentrationsdifferenz über die laminare Grenzschicht zu berechnen.

Das Produkt aus der totalen Transfargeschwindigkeit und der Konzentrationsdifferenz ergibt den Nettofluß (4.12).

$$(4.12) \quad F_x^T = K_x^T \cdot \left(\frac{c_x^A}{H_x^T} - c_x^W \right)$$

F_x^T : Nettofluß der Substanz X bei der Temperatur T

c_x^A : Luftkonzentration der Substanz X

c_x^W : Wasserkonzentration der Substanz X

H_x^T : Henry-Konstante der Substanz X bei der Temperatur T

4.3 Nettoflüsse und Bilanzen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe über die Meer-Atmosphäre Grenzfläche von Nord- und Ostsee

Im Kapitel 3.4 wurden räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilungen einiger LHKW im Meerwasser von Nord- und Ostsee vorgestellt und interpretiert. Parallel zu den Konzentrationen der LHKW im Meer wurden während der Meßkampagnen Konzentrationsbestimmungen von LHKW in der Atmosphäre vorgenommen (Quack, 1993). Aus diesen Daten wurde mit Hilfe des oben vorgestellten, erweiterten Modells Substanzflüsse berechnet. Die bestimmenden Größen für den Austausch der Substanzen waren die Luft- und Wasserkonzentrationen der LHKW, die Wassertemperaturen, die Windgeschwindigkeiten und die physikalischen Eigenschaften, die in den Henry-Konstanten und den Molmassen der Substanzen berücksichtigt werden.

4.3.1 Variabilität der Nettoflüsse vom 17.9. bis 26.9.1991

Während der Seereise Alkor 20 ist ein relativ begrenztes Gebiet der Nordsee ausführlich untersucht worden. Die Konzentrationen der LHKW sind im Oberflächenwasser (7 m Wassertiefe) und in niedriger Höhe der Atmosphäre (8 m über der Meeresoberfläche) mehrmals am Tag bestimmt worden. Es wurden die Parallelproben aus Luft- und Wassermessungen ausgewählt. Aus bis zu drei Wertepaaren am Tag wurden die Netto-

flüsse berechnet und zu Tagesmittelwerten zusammengefaßt. Für den 21.9. und 25.9. konnten keine Flüsse berechnet werden, da keine Parallelmessungen für Luft und Wasserkonzentrationen vorlagen. Der Vergleich der modellierten täglichen Nettoflüsse gab einen guten Einblick in die Dynamik des Gasaustausches zwischen Meer und Atmosphäre unter wechselnden meteorologischen Bedingungen.

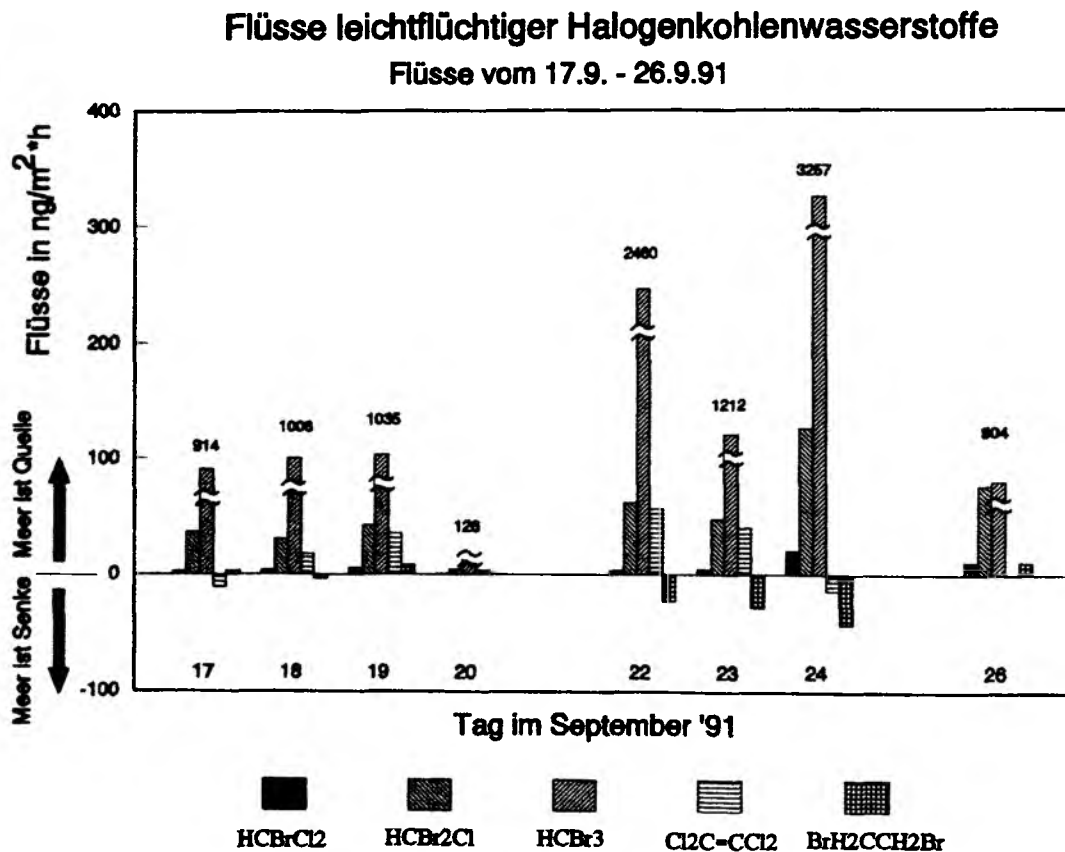


Abb. 52: Tagesmittelwerte der Flüsse vom 17.9. bis 26.9. 1991 während der Seereise Alkor 20

Die Trihalomethanflüsse weisen stets das gleiche Muster auf, was auf den konstanten Konzentrationsverhältnissen dieser Substanzen im Wasser beruht. Die Stärke der Flüsse wird von den herrschenden Windstärken bestimmt. Die ersten drei Tage zeigten ähnliche

Nettoflüsse für Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Tribrommethan. Für Tetrachlorethen und 1,2-Dibrommethan führten Änderungen in der Wasser- und/oder Luftkonzentration zu Änderungen der Flußrichtung. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Tetrachlorethen- und 1,2-Dibrommethan-Konzentrationen in dem Probenzeitraum dem Gleichgewicht sehr nahe waren.

Am 20. September haben sehr kleine Windgeschwindigkeiten fast zu einem Erliegen der Austauschprozesse geführt. Am 21. frischte der Wind auf und erreicht am 22. während der Probennahme Geschwindigkeiten von gemittelten 16,4 m/s. Diese hohen Windgeschwindigkeiten verursachten starken Seegang mit einem beschleunigten Gasaustausch. Wie schon erwähnt hatte die Wasserkonzentration von Tribrommethan in dieser Zeit (vom 22.9. 16:46 bis zum 22.9. 22:00) um 0,82 ng/L bis in etwa 30 m Wassertiefe abgenommen. Der mit dem hier verwendeten Modell berechnete Tribrommethanfluß beträgt 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (Tab. 22). Dieser berechnete Wert kommt dem praktisch bestimmten Wert von 4,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ nahe. Damit kann die Abnahme der Tribrommethan-Konzentration in der Wassersäule aufgrund von Gasaustauschprozessen zwischen Meer und Atmosphäre entstanden sein.

Tab. 22: Austauschbestimmende Größen und Vergleich von berechnetem und beobachtetem Nettofluß von Tribrommethan am 22.9.91 (16:46 - 22:00)

Konzentration in der Luft	29,5 ng/m ³
Konzentration im Wasser	12400 ng/m ³
Windgeschwindigkeit	16,4 m/s
Wassertemperatur	15,4°C
Henry-Konstante (20°C)	0,025
Nettofluß (berechnet)	2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$
Nettofluß (beobachtet)	4,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$

4.3.2 Nord- und Ostsee als Quelle und Senke von LHKW

Es wurde im vorausgehenden Kapitel auf die Variabilität der Flüsse schon innerhalb kurzer Zeitabschnitte hingewiesen, wenn den Berechnungen die im Probennahmezeit-

raum von wenigen Stunden herrschenden Konzentrationen und Windgeschwindigkeiten zugrunde gelegt werden. Betrachtet man aber die Variabilitäten innerhalb der vier Meeresgebiete - zentr. Nordsee, südöstliche Nordsee, südwestliche Ostsee und südöstliche Ostsee - über einen größeren Zeitraum, waren diese Variabilitäten im Frühjahr deutlich geringer als zwischen den Meeresgebieten (Abb. 19). Auch wurden erhebliche Unterschiede zwischen diesen Meeresgebieten im Sommer aufgezeigt (Abb. 49), die die Inhomogenitäten innerhalb der Gebiete deutlich übertraf (vgl. Tab. 9). So sollte durch Zusammenführen gemittelter Konzentrationen, Temperaturen und Windgeschwindigkeiten ein Einblick in die Transportprozesse der LHKW möglich sein (Abb. 53). Die Daten, die zur Berechnung der Flüsse verwendet wurden, sind in Tab. A11 im Anhang zu ersehen.

Aus Abb. 53 ist zu ersehen, daß Nord- und Ostsee für Bromdichlor-, Dibromchlor-, Tribrommethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen Quellen für die Jahreszeiten Frühjahr und Sommer, außer im Sommer der südöstliche Nordsee, als dieser Bereich für Tetrachlorethen zu einer schwachen Senke wurde. 1,2-Dibromethan ist dem Gleichgewichtszustand sehr nahe, und die Funktion von Nord- und Ostsee wechselt zwischen schwacher Quelle und schwacher Senke. Eine Ausnahme bildet hier der 1,2-Dibromethan-Fluß im Sommer der südöstlichen Ostsee.

Die Konzentrationsgradienten der Trihalomethane werden im wesentlichen durch die Wasserkonzentrationen bestimmt, da die Gleichgewichtskonzentration der Luft keinen wesentlichen Einfluß auf die flußbestimmende Konzentrationsdifferenz hat. So liegt auch hier jeweils etwa eine Größenordnung zwischen den Nettoflüssen von Bromdichlor-, Dibromchlor- und Tribrommethan. Der Nettofluß von 1,2-Dibromethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen wird neben der Windgeschwindigkeit sowohl durch die Luft- als auch durch die Wasserkonzentration bestimmt.

Mittlere Flüsse der LHKW in den Seegebieten im Frühjahr und im Sommer

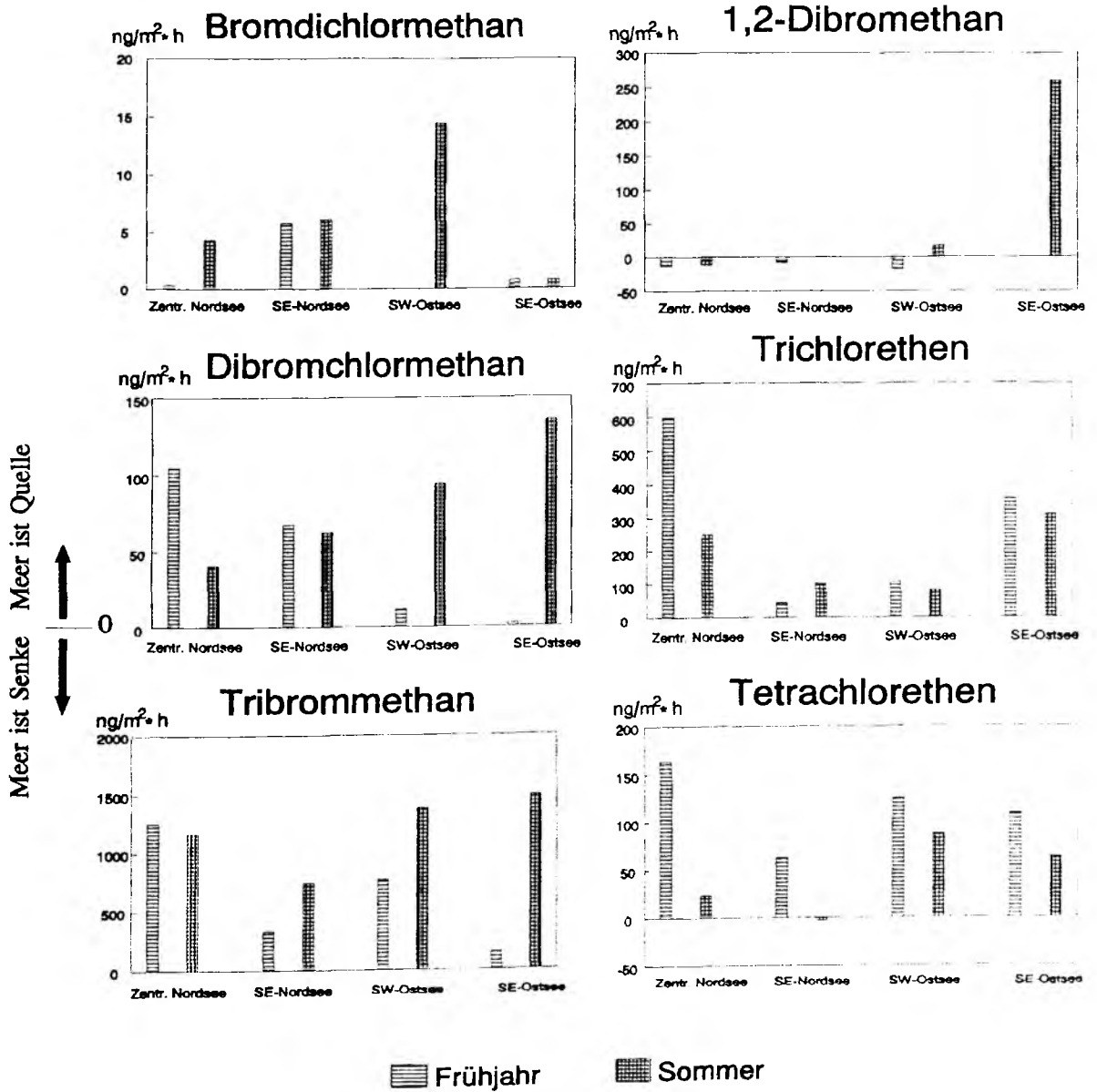


Abb. 53: Nettoflüsse in ausgewählten Seegebieten von Nord- und Ostsee im Frühjahr und im Sommer

Bromdichlormethan wies kaum bedeutende Flüsse auf, da die Konzentrationen sowohl in der Atmosphäre als auch im Wasser der untersuchten Seegebiete sehr niedrig waren. Im Sommer der zentralen Nordsee, im Frühjahr und Sommer der südöstlichen Nordsee und im Sommer der westlichen Ostsee wurden 15 bzw. 20 ng/m².h erreicht.

Die Berechnungen der Nettoflüsse von Dibromchlormethan ergaben 50-100 ng/m².h für die Nordsee und die sommerliche Ostsee. Im Frühjahr wurden in der Ostsee deutlich geringere Flüsse ermittelt. Der größte Fluß von Dibromchlormethan wurde für das Frühjahr in der zentralen Nordsee und für den Sommer in der westlichen Ostsee mit etwa 100 ng/m².h berechnet.

Die Tribrommethanflüsse erreichten in der zentralen Nordsee, im Frühjahr und im Sommer, und in der sommerlichen Ostsee die höchsten Werte mit über 1000 ng/m².h. Im Sommer wurde eine mittlere 1,2-Dibromethan-Konzentration von über 5 ng/L im Wasser der südöstlichen Ostsee gefunden. Dies führte zu Flüssen von ca. 270 ng/m².h. Aus den Konzentrationsdifferenzen im Vergleich zu den Luft- und Wasserkonzentrationen von 1,2-Dibromethan (Tab. A11) ist zu ersehen, daß der Beitrag der Atmosphärenkonzentration im wesentlichen die 1,2-Dibromethan-Flüsse bestimmt. Die Flüsse verschiedener Richtungen betrugen unter 20 ng/m².h für 1,2-Dibromethan.

Der Trichlorethenfluß zeigte deutliche regionale Unterschiede; die saisonalen Unterschiede waren gering. Im Vergleich von Frühjahr und Sommer wurde nur in der zentralen Nordsee eine Abnahme um 50 % berechnet.

Die Tetrachlorethen-Konzentrationen im Wasser der Nordsee und der westlichen Ostsee wurden durch die Gleichgewichtskonzentration der Tetrachlorethen-Luftkonzentration in Wasser zum Teil kompensiert. Tetrachlorethen zeigte in der Nordsee deutliche und in der Ostsee leichte saisonale Änderungen des Flusses. Im Frühjahr gaben die Meere erheblich mehr an die Atmosphäre ab als im Sommer. Die Konzentrationen von Tetrachlorethen im Meerwasser waren im Frühjahr stets höher als im Sommer. Möglicherweise fand im Winter eine Anreicherung von LHKW im Meerwasser aufgrund der tieferen Wassertemperaturen statt. In der zentralen und der südöstlichen Nordsee herrschten im Sommer fast Gleichgewichtsbedingungen, so daß nur ein geringer Nettofluß ermittelt wurde.

4.3.3 Teilbilanz der LHKW-Nettoflüsse über die Grenzfläche Meer-Atmosphäre von Nord- und Ostsee

Um die Größenordnungen der ausgetauschten LHKW-Mengen in den untersuchten Meeresgebieten zu den Jahreszeiten zu berechnen, mußten die Gültigkeitsbereiche der gemessenen Konzentrationen abgeschätzt und die Flächen berechnet werden.

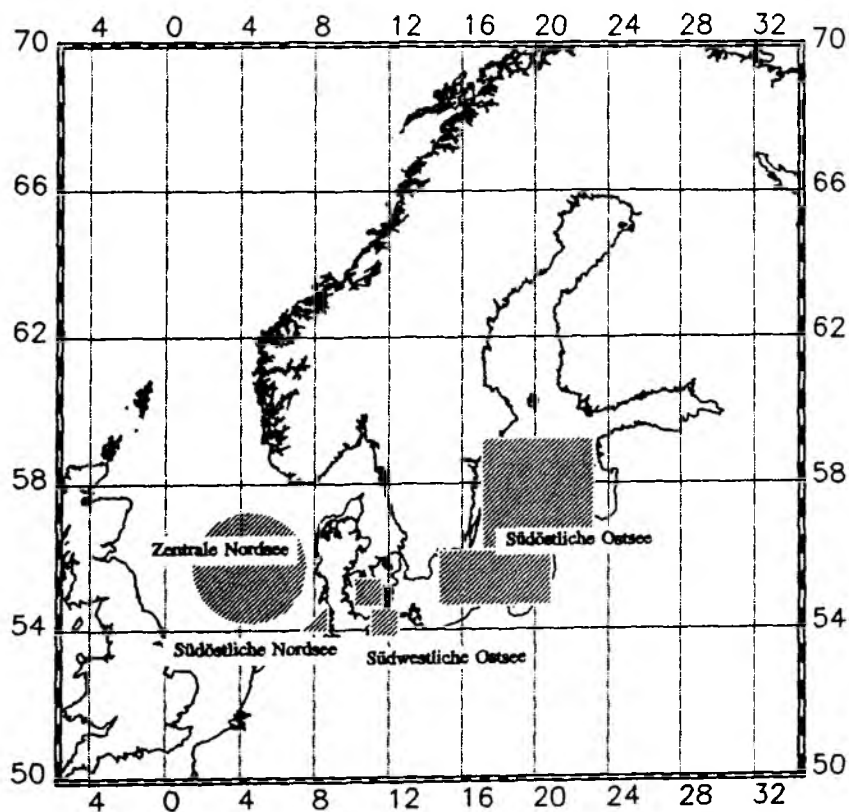


Abb. 54: Angenommenen Gültigkeitsbereiche der gemessenen Konzentrationen

Tab. 23: Flächen der Meeresgebiete

Meeresgebiet	Angenäherte Fläche
Zentrale Nordsee	126.000 km ²
Südöstliche Nordsee	5.000 km ²
Südwestliche Ostsee	20.000 km ²
Südöstliche Ostsee	240.000 km ²

Aus den Flüssen wurde für das Zeitintervall von 90 Tagen und die angegebenen Flächen der entsprechenden Meeresgebiete die Stoffmenge berechnet, die das Meer aus der Atmosphäre aufnahm oder an die Atmosphäre abgab.

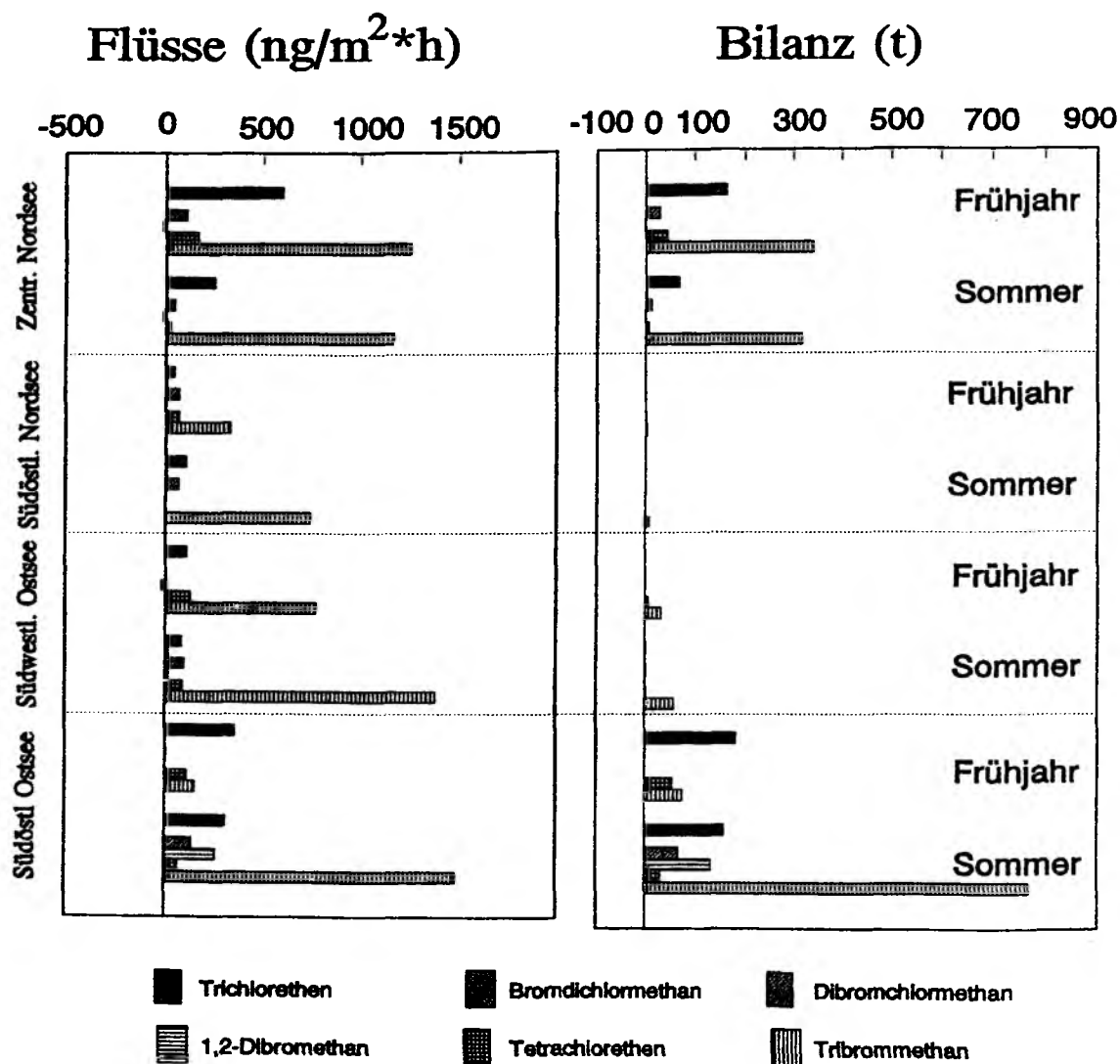


Abb. 55: Flüsse (ng/m²*h) und bilanzierte Stoffmengen (t), die in 90 Tagen (eine Saison) in den Gebieten an die Atmosphäre abgegeben werden (+), oder vom Meer aufgenommen werden (-) für Frühjahr und Sommer

Bedeutende Stoffmengen werden nur über die großen Flächen der südöstlichen Ostsee

und der zentralen Nordsee abgegeben. So werden von diese beiden Meeresgebieten im Frühjahr jeweils etwa 150 t Trichlorethen abgegeben. Im Sommer werden in der südöstlichen Ostsee ebenfalls etwa 150 t Trichlorethen und ca. 100 t 1,2-Dibromethan vom Meer an die Atmosphäre abgegeben. Die zentrale Nordsee gibt im Frühjahr und im Sommer jeweils etwa 300 t Tribrommethan ab und die südöstliche Ostsee erreicht die größte Abgabe der hier untersuchten Substanzen mit etwa 800 t Tribrommethan im Sommer. Aufgrund der zahlreichen Näherungen und Vereinfachungen ist ein Fehler zwischen 50 % und 100 % anzunehmen.

Für die Analyse leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) im Meerwasser wurde eine gasdichte Apparatur entwickelt, in die die Probennahmebehälter direkt eingekoppelt und das Probenwasser durch ein Filtrationsgerät in das Entgasungsgefäß überführt werden konnte. Mit Helium wurden die leichtflüchtigen Verbindungen aus den filtrierten, erwärmten Wasserproben extrahiert und auf Tenax-Adsorbensröhrchen angereichert. Nach thermischer Desorption und Gefrierfokussierung wurden die LHKW mittels hochauflösender Kapillargaschromatographie getrennt und anschließend durch einen Elektronen-Einfang-Detektor nachgewiesen.

Die Wasserproben wurden aus der Ost- und der Nordsee im Frühjahr und im Sommer 1991 und 1992 aus verschiedenen Tiefen mit dem "Kieler Pumpsystem" oder mit Close-Open-Close (COC) Wasserschöpfern gewonnen. So konnte eine Übersicht über regionale und saisonale Konzentrationsverteilungen in diesen Seegebieten erhalten werden. Die gewonnenen Daten konnten mit Hilfe von chemischen, biologischen, meteorologischen und ozeanographischen Daten interpretiert werden. Durch Korrelation mit dem Salzgehalt konnte für die zentrale Nordsee für das Frühjahr gezeigt werden, daß Tribrommethan im wesentlichen im offenen Meer gebildet wird (biogen), Dibromchlormethan eine Quelle im Süßwasser und im Meer besitzt, und Bromdichlormethan im wesentlichen im Süßwasser angereichert ist (anthropogen). Der Eintrag einiger anthropogener, im Meer gelöster LHKW durch Flüsse, konnte durch Korrelation mit Salzgehalt, Nährstoffkonzentrationen und Wassertemperatur erkannt werden. Der Fluß Elbe ist eine starke Quelle für zahlreiche LHKW in der Deutschen Bucht. Es wurde ein starker saisonaler Einfluß von Umweltbedingungen auf die Konzentrationen der Substanzen in den Randmeeren dokumentiert. Die vertikale Verteilung der einzelnen LHKW war sehr unterschiedlich. Z.B. wurden erhöhte Konzentrationen von Tribrommethan in der Oberfläche und eine deutlichen Abnahme der Tribrommethan-Konzentration mit der Tiefe festgestellt, wogegen die stabileren anthropogenen Substanzen Tetrachlorethen und 1,2,4-Trichlorbenzen eine recht einheitliche Verteilung in der Wassersäule aufwiesen. Der Austausch über die Atmosphäre-Meer-Grenzschicht mit dem Modell von Liss und Merlivat wurde nach einer Temperaturkorrektur der Schmidtzahlen und der Henry-Konstanten auf die herrschende Temperatur für 6 LHKW (Trichlorethen, Bromdichlor-

methan, Dibromchlormethan, 1,2-Dibromethan, Tertachlorethen und Tribrommethan) durchgeführt. Aufgrund der zahlreichen Näherungen und Vereinfachungen könnten die Abschätzungen Fehler im Bereich von 50-100 % enthalten. Es wurde gezeigt, daß die Nord- und Ostsee im Frühjahr und im Sommer starke Quellen von biogenen (Dibromchlormethan und Tribrommethan), aber auch von anthropogenen LHKW (Trichlorethen und Tetrachlorethen) darstellen, wogegen die Quellfunktion der Meere für 1,2-Dibromethan und Bromdichlormethan bis auf eine Ausnahme schwach war. Zum Teil wurde das Meer für 1,2-Dibromethan zu einer schwachen Senke. Für eine Bilanzierung der ausgetauschten Stoffmengen wurden die untersuchten Gebiete von Nord und Ostsee in 4 Bereiche eingeteilt (zentrale und südöstliche Nordsee und südwestliche und südöstliche Ostsee). Bedeutende Tribrommethan-Flüsse wurden für Frühjahr und Sommer in der zentralen Nordsee und im Sommer in der Ostsee mit ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ berechnet. Die Bilanzierung ergab, daß die zentrale Nordsee im Frühjahr und im Sommer jeweils etwa 300 t Tribrommethan abgab. In der südöstlichen Ostsee ergab sich sogar eine Abgabe von 800 t Tribrommethan im Sommer. Parallel überschritt die 1,2-Dibromethan-Abgabe in diesem Gebiet und zu dieser Zeit 100 t, möglicherweise aufgrund biologischer Produktion. Die Trichlorethen-Abgabe der Meeresgebiete erreichte im Frühjahr in der zentralen Nordsee und im Frühjahr und im Sommer in der westlichen und südöstlichen Ostsee jeweils ca. 150 t. Im Sommer betrug die Abgabe in der zentralen Nordsee etwa 70 t Trichlorethen. Die Tetrachlorethen-Flüsse lagen im Frühjahr für Nord- und Ostsee bei etwa $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, im Sommer bei etwa der Hälfte. So wurden im Frühjahr in der zentralen Nordsee, und im Frühjahr und im Sommer der östlichen Ostsee jeweils etwa 40 t Tetrachlorethen abgegeben.

Abrahamsson K. und S. Klick (1989) Distribution and fate of halogenated organic substances in an anoxic marine environment. *Chemosphere*, **18**, 2247-2256.

Abrahamsson K. und S. Klick (1990) Determination of biogenic and anthropogenic volatile halocarbons in sea water by liquid liquid extraction and capillary gas chromatography. *J. Chromat.*, **513**, 39-45.

Atkins, P.W. (1986) *Physical chemistry*. Acford, Chichester, Great Britain, pp. 857.

Barrie L.A. (1988) Ozone distruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere. *Nature*, **334**, 138-141.

Bauer U. (1981) Belastung des Menschen durch Schadstoffe in der Umwelt - Untersuchungen über leicht flüchtige organische Halogenverbindungen in Wasser, Luft, Lebensmitteln und im menschlichen Gewebe III. Mitteilung: Untersuchungsergebnisse. *Zbl. Bakt. Parasit.*, **174**, 200-237.

Bayer F.L. (1986) Gas chromatographic equipment - IV. *J. Chromat. Sci.*, **24**, 549-568.

Bianchi A., M.S. Varney und J. Phillips (1989) Modified analytical technique for the determination of trace organics in water using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat.*, **467**, 111-128.

Bianchi A., M.S. Varney und J. Phillips (1991) Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromat.*, **542**, 413-450.

Boon J.P., F. Eijgenraam, J.M. Everaarts und J.C. Duinker (1989) A structure-activity relationship (SAR) approach towards metabolism of PCBs in marine animals from different trophic levels. *Mar. Environ. Res.*, **27**, 159-176.

Bosch K. (1987) *Formelsammlung Statistik*. R. Oldenburg Verlag, München, pp. 182.

Boermann U. (1988) Tetrachlormethan und seine Auswirkungen auf Mensch und Umwelt. *Wiss. Umwelt*, **1**, 25-31.

Broecker W.S. und T.-H. Peng (1974) Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, **26**, 21-35.

Buhler D.R. und D.E. Williams (1988) The role of biotransformation in the toxicity of chemicals. *Aquat. Toxicol.*, **11**, 19-28.

Chahine M.T. (1992) The hydrological cycle and its influence of climate. *Nature*, **359**, 373-379.

Chameides W.L. und D.D. Davis (1980) Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res.*, **85**, 7383-7398.

Class T. und K. Ballschmiter (1987) Chemistry of organic traces in air IX: Evidence of natural marine sources for chloroform in regions of high primary production. *J. Anal. Chem.*, **327**, 40-41.

Class T. und K. Ballschmiter (1988) Chemistry of organic traces in air VIII: Sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surfacewater of the Atlantic ocean. *J. Atm. Chem.*, **6**, 35-46.

Cochran J.W. and J.M. Henson (1988) Analysis of volatile organic chemicals in aqueous samples by purge/GC with selective water removal. *J. High Res. Chromat.*, **11**, 869-873.

Crutzen P.J. (1990) Auswirkungen menschlicher Aktivitäten auf die Erdatmosphäre: Was zu forschen, was zu tun? *DLR-Nachr.*, **59**, 5-13.

Csanady G.T. (1990) The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. *J. Geophys. Res.-Ocean*, **95**, 749-759.

Danckwerts, P.V. (1951) Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **43**, 1460-1467.

Daniel C. und F.S. Wood (1971) Fitting equations to data - computer analysis of multi-factor data for scientists and engineers, Wiley, New York, pp. 5-23.

Deacon, E.L. (1977) Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, **29**, 363-374.

Demers S. (1991) Particle analysis in oceanography. Springer, Berlin, Heidelberg, 428 pp.

Duce R.A., J.W. Winchester und T.W. van Nahl (1965) Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **70**, 1775-1799.

Duinker J.C., J.P. Boon und M.T.J. Hillebrand (1984) The role of organic matter in the wadden sea - Proceedings of the fourth international wadden sea symposium. Netherlands Institute for Sea Research, **10**, 211-228.

Dyrssen D. und E. Fogelqvist (1981) Bromoform concentrations of the Arctic ocean in the Svalbard area. *Oceanol. Acta*, **4**, 313-317.

Dyrssen D., E. Fogelqvist, M. Krysell und R. Sturm (1990) Release of halocarbons from industrial estuary, *Tellus B*, **42**, 162-169.

Ehrhardt M. und G. Petrick (1985) The sensitized photo-oxidation of n-pentadecane as model for abiotic decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater. *Mar. Chem.* **16**, 227-238.

- Eiceman G.A., R.E. Clement und H.H. Hill (1992) Gas chromatography, Anal. Chem., **64**, 170R-180R.
- Eklund G., B. Josefsson und C. Roos (1978) Determination of volatile halogenated hydrocarbons in tap water, seawater and industrial effluents by glass capillary gas chromatography and electron capture detection. J. High Res. Chromat. Comm., **1**, 34-40.
- Falkenmark M. (1986) Hydrology of the Baltic Sea area: Temporal fluctuations in waterbalance. Ambio, **15**, 97-102.
- Fenical, W. (1981) Natural halogenated organics. In: Marine organic chemistry, Duursma E.K. und R. Dawson, editors, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 375-393.
- Fogelqvist E., B. Josefsson und C. Roos (1982) Halocarbons as tracer substances in studies of the distribution pattern of the chlorinated waters in the coastal areas. Environ. Sci. Technol., **16**, 479-482.
- Fogelqvist E. (1985) Carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, 1,1,1-trichloroethane and bromoform in Arctic seawater. J. Geophys. Res.-Oceans, **90**, 9181-9193.
- Fogelqvist E. (1986) The anthropogenic and biogenic origin of low molekular weight halocarbons in a polluted fjord, the Idefjorden. Mar. Poll. Bull., **17**, 378-382.
- Fogelqvist E. und M. Krysell (1991) Naturally and anthropogenically produced bromoform in the Kattgatt, a semi-enclosed oceanic basin. J. Atm. Chem., **13**, 315-324.
- Frank H., W. Frank und H.J.C. Neves (1991) Airborne C1- and C2-halocarbons at four representantative sites in Europe. Atm. Environ. A-Gen., **25**, 257-261.
- Freedman D.L. und Gossett J.M. (1989) Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbiol., **55**, 2144-2151.
- Freeman R.R. (1981) High resolution gas chromatography, Hewlett Packard Company, U.S.A., 2. Auflage, 197 pp.
- Fujita M., W.T. Jung, H. Tatematu, D.H. Sohn und T. Maeda (1991) Automated analysis of volatile halogenated hydrocarbons in rainwater and ambient air by purge and trap capillary gas chromatography. J. High Res. Chromat., **14**, 83-90.
- Gälli R. und P.L. McCarty (1989) Biotransformation of 1,1,1-trichloroethane, trichloromethane, and tetrachloromethane by a *clostridium* sp.. Appl. Environ. Microbiol., **55**, 837-844.
- Gerhartz W., Y.S. Yamamoto, F.T.Campbell, R. Pfefferkorn und J.F. Rounsaville (1986) Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry - Chlorinated hydrocarbons. **A6**, VCH,

- Weinheim, pp. 299-340.
- Grasshoff K., M. Ehrhardt und K. Kremling (1983) *Methods of seawater analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp.
- Hasse L. (1980) Gas exchange across the air-sea interface. *Tellus*, **32**, 470-481.
- Hesse M., H. Meier und B. Zeeh (1987) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, 318 pp.
- Higbie, R. (1935) The role of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **35**, 365-373.
- Hodgson A.T., J.R. Girmann und J. Binenboym (1986) A multisorbent sampler for volatile organic compounds in indoor air. Presentation at the 79th Annual meeting of the air pollution control association, pp. 1-15.
- Howard P.H. (1991) *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis, Chelsea, 725 pp.
- Hunter-Smith R.J., P.W. Balls und P.S. Liss (1983) Henry's law constants and the air-sea exchange of various low molecular weight halocarbon gases. *Tellus*, **35B**, 170-176.
- Jähne B. (1980) *Zur Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten*. Dissertation, Universität Heidelberg, pp. 124.
- Jickells T.D. und L.J. Spokes (1992) Eurotrac air sea exchange experiment North sea 14-27 September 1991.
- Kaiser B. (1988) *Nachweis leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Luft und Blut - eine toxikologische Bewertung für Anwohner von Chemisch-Reinigungen und Personal aus Meerwasserhallenschwimmbädern*, Dissertation, Universität Kiel, 252 pp.
- Khalil M.A.K., R.A. Rasmussen und S.D. Hoyt (1983) Atmospheric chloroform (CHCl₃): ocean-air exchange and global mass balance, *Tellus B*, **35**, 266-274.
- Klick S. und K. Abrahamsson (1992) Biogenic volatile iodated hydrocarbons in the ocean. *J. Geophys. Res.-Oceans*, **97**, 12683-12687.
- Krýsell M. (1992) Carbon tetrachloride and methyl chloroform as tracers of deep water formation in the Weddell Sea, Antarctica. *Mar. Chem.*, **39**, 297-310.
- Larson J.L. und R.J. Bull (1989) Effect of ethanol on the metabolism of trichloroethylen. *J. Toxicol. Env. Health*, **28**, 395-406.
- Lepine L. und J.-F. Archambault (1992) Parts-per-trillion determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography with electron capture detection.

Anal. Chem., **64**, 810-814.

Liss P.S. und P.G. Slater (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181-184.

Liss P.S. (1983) Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: Air-sea exchange of gases and particles, P.S. Liss und W.G.N. Slinn, editors, Reidel, Dordrecht, 241-298.

Liss, P.S. und L. Merlivat (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In: The role of air-sea exchange in geochemical cycling, Advance Science Institute Series, P. Buat-Menard, editor, D. Reidel, Dordrecht, pp. 113-127.

Lovelock, J.E. und S.R. Lipsky (1960) Electron affinity spectroscopy - A new method for the identification of functional groups in chemical compounds separated by gas chromatography. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 431-433.

Lovelock J.E. (1961) Ionization methods for the analysis of gases and vapours. *Anal. Chem.*, **33**, 162-178.

Lovelock J.E. (1963) Electron absorption detectors and technique for the use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **35**, 474-481.

Lovelock J.E., R.J. Maggs und R.J. Wade (1973) Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic, *Nature*, **241**, 194-196.

Lovelock J.E. (1975) Natural halocarbons in the air and in the sea, *Nature*, **256**, 193-194.

Mackay D. und W.Y. Shiu (1981) A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Ref. Data*, **10**, 1175-1199.

Maggs R.J., P.L. Joynes, A.J. Davis und J.E. Lovelock (1971) The electron capture detector - A new mode of operation. *Anal. Chem.*, **43**, 1966-1971.

Molina M.J. und F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.

Moore R.M. und R. Tokarczyk (1992) Chloro-iodomethane in N. Atlantic waters: A potentially significant source of atmospheric iodine. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1779-1782.

Newton P.P. und P.S. Liss (1990) Particles in the oceans (and other natural waters). *Sci. Prog.*, **74**, 91-114.

Nightingale P.D. (1991) Low molecular weight halocarbons in seawater. Dissertation, University of East Anglia, 271 pp.

Noy T., P. Fabian, R. Borchers, F. Janssen, C. Cramers und J. Rijks (1987) Trace

analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by on-line enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and capillary gas chromatography : I. Method and instrumentation. *J. Chromat.*, **393**, 343-356.

Nunez A.J., L.F. Gonzales und J. Janak (1984) Pre-concentration of headspace volatiles for trace organic analysis by gas chromatography. *J. Chromat.*, **300**, 127-162.

Otto L., J.T.F. Zimmermann, G.K. Furnes, M. Mork, R. Saetre und G. Becker (1990) Review of physical oceanography of the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, **26**, 161-238.

Pätzold R., W. Schempp und Th. Krause (1989) Entstehung und Analyse einiger flüchtiger chlorierter Verbindungen in Abwässern der Zellstoffbleiche. *Papier*, **43**, 301-307.

Pankow J.F. und M.E. Rosen (1988) Determination of volatile compounds in water by purging directly to a capillary column with whole column cryotrapping. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 398-405.

Pankow J.F. (1991) Technique for removing water from moist headspace and purge gases containing volatile organic compounds. Application in the purge with whole-column cryotrapping (P/WCC) method. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 123-126.

Parlar H. und D. Angerhöfer (1991) *Chemische Ökotoxikologie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 384 pp.

Plass-Dülmer (1992) Die Bedeutung der Ozeane als Quelle und als Senke für leicht Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Dissertation, Universität Köln, 135 pp.

Quack B. (1993), Dissertation Universität Kiel (in Vorbereitung).

Roether W. und M. Rhein (1989) Chemical tracers in the ocean. In: *Oceanography, Landoldt Börnstein, Neue Serie Bd. V-IIIb*, J. Sundermann, editor, Springer, Heidelberg, 59-122.

Schüßler, U. und K. Kremling (1993) A pumping system for underway sampling of dissolved and particulate trace elements in near-surface waters. *Deep-Sea Res.*, **40**, 257-266.

Shahin M.M. und S.R. Lipsky (1963) The mechanism of operation of a new and highly sensitive ionization system for the detection of permanent gases and organic vapors by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **35**, 467-474.

Sharp J.H., E.T. Peltzer, M.J. Alperin, G. Cauwet, J.W. Farrington, B. Fry, D.M. Karl, J.H. Martin, A. Spitz, S. Tugrul und C.A. Carlson (1993) Procedures subgroup report. *Mar. Chem.*, **41**, 37-49.

Simmonds P.G. (1984) Analysis of trace halocarbons in natural waters by simplified purge and cryotrap method. *J. Chromat.*, **289**, 117-127.

- Smith V.N. und E.J. Merrit (1962) Negative ion gas analysis technique. *Anal. Chem.*, **11**, 1476-1482.
- Singh H.B., L.J. Salas und R.E. Stiles (1983) Methyl halides in and over the eastern Pacific (40°N-32°S). *J. Geophys. Res.-Oceans*, **88**, 3684-3690.
- Swinnerton J.W., V.J. Linnenbom und C.H. Cheek (1962) Determination of dissolved gases in aqueous solution by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **34**, 483-485.
- Swinnerton J.W. und V.J. Linnenbom (1967) Determination of C1 to C4 hydrocarbons in sea water by gas chromatography. *J. Chromat.*, **5**, 570-573.
- UNESCO (1993) Chlorinated biphenyls in open ocean waters: Sampling, extraction, clean-up and instrumental determination. Intergovernmental Oceanic Commission, Manuals and Guides 27, pp. 36.
- Voipio, A., editor (1981) The baltic sea. Elsevier, Amsterdam, 418 pp.
- Wallace D.W.R. und C.D. Wirick (1992) Large air-sea gas fluxes associated with breaking waves. *Nature*, **356**, 694-696.
- Watson A.J., R.C. Upstill-Goddard und P.S. Liss (1991) Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, **349**, 145-147.
- Weast R.C. und M.J. Astle (1981) Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, p. B 82.
- Wellhörner H.-H. (1990) Allgemeine und systematische Pharmakologie und Toxikologie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 506 pp.
- Wever R., E. de Boer, H. Plat und B.E. Krenn (1987) Vanadium - an element involved in the biosynthesis of halogenated compounds and nitrogen fixation. *FEBS Lett.*, **216**, 1-3.
- Whitman, W.G. (1923) The two film theory of gas absorption. *Chem. Metall. Engin.*, **29**, 146-148.
- Williams P.J. le B. (1975) Biological and chemical aspects of dissolved organic matter in sea water. In: Chemical Oceanography, J.P. Riley und G. Skirrow, editors, Academic Press, New York, Vol. 2, 301-363.
- Wirth W., C. Gloxhuber, E.G. Krienke und K.E. Wirth (1985) Toxikologie für Ärzte, Naturwissenschaftler u. Apotheker. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 420 pp.
- Zepp R.G., A.M. Braun, J. Holgne und J.A. Leenheer (1987) Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 485-490.

Proben aus der durchmischten Schicht - Alkor 17 - Frühjahr 1991

Meeresgebiet	Nordsee							Elbmündungsbereich		
Proben-Nr.	28	30	31	32	33	34	35	37	38	39
Breite (dez. Grad)	58,07	58,26	57,69	55,56	54,89	54,29	53,98	53,88	53,85	53,89
Länge (dez. Grad)	9,26	1,92	1,48	4,11	5,87	7,42	8,1	8,71	8,92	9,15
TCE (ng/L)	4,00	5,48	5,78	8,71	6,64	3,19	3,09	7,68	11,52	26,84
BDCM (ng/L)	0,04	0,11	0,04	0,03	0,03	0,08	0,42	0,69	1,84	5,26
1,1,2-TCE (ng/L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	1,62	0,83	3,15	5,88	19,71
DBCM (ng/L)	0,00	4,78	1,28	0,19	0,09	0,60	4,55	1,76	2,93	8,62
1,2-DBE (ng/L)	< 0,01	0,26	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,05
PER (ng/L)	2,21	1,81	1,70	2,08	2,59	3,41	3,23	5,92	10,13	20,76
TBM (ng/L)	7,63	37,03	22,10	8,99	6,48	10,80	17,10	12,90	10,11	16,62
1,2-DB (ng/L)	3,60		14,70		5,71	14,52	5,16	7,81	5,93	8,28
1,2,4-TB (ng/L)	1,31	< 0,01	1,37	1,64	0,77	1,40	1,50	7,94	11,62	17,10
1,2,3-TB (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	33,12	53,19	10,85
HCBu (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,01	14,78	16,85	7,81
Nitrit (umol/L)	0,07		0,03	0,00	0,10	0,50	1,03	0,26	0,14	0,66
Silikat (umol/L)	1,22		0,00	0,07	1,00	1,90	2,63	54,54	13,55	16,04
Ammonium (umol/L)	0,03									
Nitrat (umol/L)	2,00		1,08	0,00	3,55	15,24	18,81	27,66	0,00	7,79
Phosphat (umol/L)	0,00		0,00	0,10	0,07	0,30	0,42	1,25	2,79	3,11
Sauerstoff (%)	117		107	91	96	95	68	69	53	45
pH	8,1		8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,2	7,9	7,8
Chlor. a (ug/L)	1,45		4,44	1,56	4,21	4,19	6,03	11,71		
Salzg. (psu)	26,5		34,49	34,75	34,6	33,97	33,44	21,47	12,25	6,9
Temp. (°C)	5,48		7,4	7,14	6,66	5,97	5,94	8,9	9,31	9,5
Tiefe (m)	60	40	7	7	7	7	7	7	7	7
Tag	06-Apr	07-Apr	08-Apr	09-Apr	09-Apr	09-Apr	10-Apr	11-Apr	11-Apr	11-Apr
UTC	10:00	20:00	12:50	06:40	14:30	21:17	20:00	00:00	02:00	03:54

Tab. A1: Proben aus der durchmischten Oberfläche der Nordsee während der Seereise Alkor 17 - Frühjahr 1991

Meeresgebiet		Westl. Ostsee			
Proben-Nr.		20	21	22	24
Breite (dez. Grad)		54,47	54,61	54,64	55,75
Länge (dez. Grad)		11,83	11,09	10,73	10,82
TCE (ng/L)		4,26	2,15	2,44	1,62
BDCM (ng/L)		0,03	0,04	0,04	0,04
1,1,2-TCE (ng/L)		1,89	1,66	0,75	1,73
DBCM (ng/L)		0,10	0,36	0,31	0,37
1,2-DBM (ng/L)		< 0,01	< 0,01	0,01	0,01
PER (ng/L)		1,98	3,05	2,95	2,86
TBM (ng/L)		10,35	15,88	11,82	18,74
1,2-DB (ng/L)		2,40	4,30	0,99	5,07
1,2,4-TB (ng/L)		2,65	3,61	0,58	2,08
1,2,3-TB (ng/L)		0,01	0,03	< 0,01	0,01
HCBu (ng/L)		< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
Nitrit (umol/L)		0,07	0,04	0,06	0,01
Silikat (umol/L)		1,08	1,06	1,91	1,48
Ammonium (umol/L)		0,11	0,13	0,21	0,09
Nitrat (umol/L)		0,27	0,11	0,68	0,08
Phosphat (umol/L)		0,03	0,00	0,10	0,00
Sauerstoff (%)		101	103	91	103
pH		8,3	8,3	8,2	8,2
Chlor. a (ug/L)		1,79	1,89	3,01	2,23
Selzg. (psu)		11,73	15,11	16,95	17,64
Temp. (°C)		6,1	6,2	6,37	6,42
Tiefe (m)		7	7	7	7
Datum		02-Apr	02-Apr	04-Apr	05-Apr
Uhrzeit (UTC)		10:43	13:35	17:20	02:50

Tab. A2: Proben aus der durchmischten Oberfläche der Ostsee

Südöstl. Ostsee				Mittlere Ostsee		
17	6	7	8	11	12	15
55,25	54,8	56,19	57,11	57,37	59,77	59,04
15,98	19,22	18,65	19,27	19,95	24,82	19,5
0,20	9,30	12,58	5,18	7,21	7,24	3,45
0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
2,68	1,25	0,90	0,94	0,92	0,96	
0,20	0,06	0,13	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
4,28	4,01	2,79	2,96	2,66	3,06	1,43
12,24	4,72	5,21	4,82	3,86	6,37	5,01
3,87	1,41	1,12	< 0,24	< 0,24	2,81	1,07
< 0,01	0,45	0,89	0,74	0,65	0,83	1,00
0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
0,09	0,09	0,08	0,07		0,19	0,11
8,83	10,15	10,19	9,91		12,76	11,90
0,16	0,10	0,00	0,09		0,18	0,00
1,71	4,35	3,63	4,65		8,01	4,06
0,35	0,25	0,50	0,60		0,50	0,36
100	100	99	98		99	93
8,1	8,1	8,0	8,0		8,0	8,0
3,63	5,54	1,25	0,93	0,16	1,59	1,75
7,44	7,49	7,3	7,376		6,16	6,6
4,39	4,01	4,13	4,212		1,91	3,11
40	30	7	7	50	17	7
01-Apr	25-Mar	25-Mar	25-Mar	26-Mar	28-Mar	29-Mar
01:30	02:00	12:45	18:32	02:00	02:30	02:45

Während der Seereise Alkor 17 - Frühjahr 1991

Alkor 17 - Tiefenproben

Proben-Nr.	3	6	9	10	11	12	13	14	17	26	27	28	29	30
Breite (dez. Grad)	54,86	54,8	57,37	57,37	57,37	59,77	59,77	59,77	55,25	58,07	58,07	58,07	58,26	58,26
Länge (dez. Grad)	15,78	19,22	19,95	19,95	19,95	24,82	24,82	24,82	15,98	9,26	9,26	9,26	1,92	1,92
TCE (ng/L)	6,31	9,30	6,44	5,66	7,21	7,24	6,36	6,44	0,20	7,29	5,95	4,00	2,56	5,48
BDCM (ng/L)	0,02	0,03	0,03	0,21	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,04	0,10	0,11
1,1,2-TCE (ng/L)	0,98	1,25	0,90	0,97	0,92	0,96	0,87	0,73	2,68	0,49	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
DBCM (ng/L)	< 0,01	0,06	< 0,01	0,26	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,20	< 0,01	0,02	< 0,01	0,67	4,78
1,2-DBM (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,26
PER (ng/L)	2,97	4,05	3,26	2,66	2,69	3,09	2,99	3,00	4,33	1,69	0,96	2,23	1,81	1,83
TBM (ng/L)	4,98	4,72	2,21	3,67	3,86	6,37	5,97	4,30	12,24	4,44	5,96	7,63	14,20	37,03
1,2-DB (ng/L)	2,55	1,41	< 0,24	1,08	< 0,24	2,81	< 0,24	< 0,24	3,87	0,33	10,72	3,60	< 0,24	< 0,24
1,2,4-TB (ng/L)	1,15	0,45	0,68	0,55	0,65	0,83	0,70	0,63		0,84	1,88	1,31	< 0,01	< 0,01
1,2,3-TB (ng/L)	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
HCBu (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nitrit (umol/L)	0,06	0,12	0,02	0,04	0,07	0,15	0,14	0,12	0,18					
Silikat (umol/L)	19,36	11,66	37,55	15,04	10,67	12,16	13,51	8,85	9,63					
Ammonium (umol/L)	0,29	0,38	0,21	0,1	0,09	0,11	0,16	0,19	0,19					
Nitrat (umol/L)	7,77	5,4	9,58	5,86	4,4	7,82	7,24	7,23	3,05					
Phosphat (umol/L)	1,13	0,81	2,6	0,98	0,62	0,64	0,62	0,49	0,55					
Sauerstoff (%)	79	94	34	98	110	119	117	113	97	86	90	99	105	122
pH	7,95	8,12	7,24	7,84	8,01	8,03	8,02	8,02	8,05	7,94	7,96	7,97	7,99	8,09
Salzg. (psu)	9,68	7,54	9,02	7,73	7,41	6,73	6,85	6,94	7,68	35,32	35,11	34,58	35,43	35,31
Temp. (°C)	4,37	2,92	5,3	3,78	3,08	1,14	1,52	1,74	2,85	7,56	7,4	6,15	6,76	7,02
Tiefe (m)	55	30	90	70	50	17	30	40	40	450	150	60	70	40
Datum	24-Mar	25-Mar	26-Mar	26-Mar	26-Mar	28-Mar	28-Mar	28-Mar	01-Apr	06-Apr	06-Apr	06-Apr	07-Apr	07-Apr
Uhrzeit (UTC)	12:00	02:00	02:00	02:00	02:00	02:30	02:30	02:30	01:30	10:00	10:00	10:00	20:00	20:00

Tab. A3: Tiefenproben während der Seereise Alkor 17 - Frühjahr 1991

Proben-Nr.	21	27	28	32	33	38	39	40
Oberfl.-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17
Breite (des. Grad)	55	55,12	55,09	55,14	55,23	54,84	54,28	54,23
Länge (des. Grad)	2,62	2,58	2,45	1,16	2,1	3,61	7,19	7,55
TCR (ng/L)	1,53	1,39	1,80	0,83	1,79	3,52	2,00	0,68
BDCM (ng/L)	0,02	0,05	0,05	0,05	0,08	0,05	0,04	0,12
1,1,2-TCR (ng/L)	0,23	0,41	0,39	0,36	0,40	0,40	0,23	< 0,01
BDCM (ng/L)	0,26	0,35	0,34	0,39	0,45	0,40	0,53	0,78
1,2-DDE (ng/L)	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,19
PKR (ng/L)	0,23	0,27	0,36	0,41	0,09	0,43	0,15	0,17
TBM (ng/L)	7,19	12,79	11,97	10,21	11,16	7,55	8,18	9,34
1,2,4-TB (ng/L)	0,47	0,56	0,52	0,43	0,43	0,60	0,42	1,29
1,2,3-TB (ng/L)	0,65	0,08	0,08	0,06	0,06	0,04	0,07	0,23
NCBn (ng/L)	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Salz. (psu)	34,419	34,267	34,252	34,27	34,25	34,97	32,891	32,614
Temp. (°C)	15,986	15,405	15,416	15,4	14,643	15,202	16,776	16,729
Datum	20-Sep	22-Sep	22-Sep	23-Sep	24-Sep	25-Sep	26-Sep	26-Sep
Umwelt (UTC)	10:29	16:46	22:00	17:20	11:16	17:47	06:15	07:30

Tab. A4: Oberflächengproben während der Seereise Alkor 20 - September 1991

Oberflächensproben - Alkor 20 - September 1991

Proben-Nr.	6	7	11	12	14	15	17	19	20
Oberfl.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Breite (des. Grad)	55,51	55,6	55,27	55,27	55,45	55,53	55,37	55,29	55,18
Länge (des. Grad)	2,35	2,22	2,53	2,53	2,45	2,17	2,36	1,97	2,37
TCM (ng/L)	1,63	0,06	2,12	2,04	1,83	4,77	1,18	1,70	1,13
BDCM (ng/L)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,04	0,08	0,10	0,06
1,1,2-TCM (ng/L)	< 0,01	0,28	0,36	0,34	0,22	0,29	0,31	0,24	0,32
BDCM (ng/L)	0,33	0,34	0,30	0,26	0,40	0,39	0,43	0,49	0,36
1,2-DCM (ng/L)	0,07	0,10	0,02	0,02	0,11	0,29	0,09	0,12	0,05
PER (ng/L)	0,52	(0,02)	0,29	(0,02)	0,44	0,42	0,40	0,40	0,34
TCM (ng/L)	9,78	9,14	9,42	9,21	10,94	9,52	11,27	11,54	10,33
1,2,4-TB (ng/L)	0,40	0,43	0,43	0,47	0,52	0,32	0,35	0,40	0,37
1,2,3-TB (ng/L)	0,05	0,03	0,06	0,07	0,10	0,06	0,06	0,06	0,04
BDCM (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Salzge. (psu)	34,332	34,414	34,38	34,366	34,31	34,512	34,269	34,267	34,364
Temp. (°C)	15,115	15,198	15,5	15,501	15,198	15,225	15,135	14,734	15,36
Datum	17-Sep	17-Sep	18-Sep	18-Sep	18-Sep	19-Sep	19-Sep	20-Sep	20-Sep
Uhrzeit (UTC)	09:00	14:38	09:01	12:10	18:25	07:15	12:05	00:53	02:35

Tiefenproben - Alkor 20 - September 1991

Proben-Nr.	9	12	17	23	24	25	30
Breite (dez. Grad)	55,65	55,27	55,37	54,47	54,47	54,47	55,13
Länge (dez. Grad)	2,12	2,53	2,37	4,03	4,03	4,03	2,80
TCE (ng/L)	1,95	2,04	1,18	0,06	1,00	5,22	0,22
EDCM (ng/L)	0,11	0,04	0,08	0,02	0,03	0,03	0,54
1,1,2-TCE (ng/L)	0,24	0,34	0,31	0,31	0,35	0,01	0,38
DECM (ng/L)	0,21	0,26	0,43	0,23	0,33	0,74	0,33
1,2-DEE (ng/L)	0,14	0,02	0,09	0,23	0,30	0,66	< 0,01
PER (ng/L)	0,94	0,02	0,40	0,56	0,66	0,68	< 0,01
TBM (ng/L)	8,55	9,21	11,27	10,39	10,29	11,34	10,27
1,2,4-TB (ng/L)	0,82	0,47	0,35	1,07	0,20	1,13	0,34
1,2,3-TB (ng/L)	< 0,01	0,07	0,06	0,11	0,07	0,37	0,05
HCBu (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,50	< 0,01
Salzg. (psu)		34,37	34,62	34,73	34,73	34,70	34,61
Temp. (°C)		15,50		16,31	16,38	11,52	
Tiefe (m)	40	7	8	32	27	37	27
Datum	17-Sep	18-Sep	19-Sep	21-Sep	21-Sep	21-Sep	23-Sep
Uhrzeit (UTC)	18:15	12:10	12:05	14:45	14:45	14:45	17:20

Tab. A5: Tiefenproben während der Seereise Alkor 20 - September 1991

32	35	36	37
55,13	55,18	55,18	55,18
2,80	1,15	1,15	1,15
0,83	2,04	2,13	0,91
0,05	0,21	0,15	0,16
0,38	0,34	0,40	0,35
0,39	1,01	0,76	0,77
0,02	0,11	0,09	0,08
0,41	0,65	1,45	1,29
10,21	12,00	13,49	12,92
0,43	0,43	0,53	0,50
0,06	0,07	0,07	0,07
< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
34,57	34,63	34,63	34,62
	12,16	14,20	14,10
2	60	30	40
23-Sep	25-Sep	25-Sep	25-Sep
17:20	08:15	08:15	08:15

Alkor 32 - Oberflächenproben - Sommer 1992

Proben-Nr.	1	2	6	8	9
Breite (Grad Min.)	54,50	54,40	54,58	54,83	54,78
Länge (Grad Min.)	10,26	10,19	10,22	9,71	10,05
TCE (ng/L)	0,83	6,93	2,56	4,63	1,76
BDCM (ng/L)	< 0,01	< 0,01	0,58	< 0,01	0,03
1,1,2-TCE (ng/L)	0,51	4,07	0,68	2,44	2,26
DBCM (ng/L)	0,92	3,06	1,39	1,52	1,49
1,2-DDE (ng/L)	< 0,01	0,17	0,26	0,60	< 0,01
PER (ng/L)	4,17	9,04	2,18	2,31	2,76
TBM (ng/L)	22,88	52,54	26,38	33,78	30,13
1,2-DB (ng/L)	5,94	3,87	1,41	6,05	6,33
1,2,4-TE (ng/L)	2,04	1,91	2,05	1,98	1,94
Nitrit (umol/L)	0,1	0,14	0,13	0,01	0,01
Silikat (umol/L)	6,93	11,24	18,44	4,38	4,85
Ammonium (umol/L)	0,21	0,22	0,34	0,09	0,05
Nitrat (umol/L)	0,27	0,37	0,51	0,06	0,05
Phosphat (umol/L)	0,16	0,35	0,57	0,04	0
Sauerst. (umol/L)	291	155,6	240,4	178	218,4
POC (ug/L)	420,4	756,22	376,09	441,7	1034,68
PON (ug/L)	67,32	118,03	63,36	66,79	148,68
SPM (mg/L)	0,39	1,34	0,38	0,31	0,35
Chlor. a (ug/L)	0,34	1,07	0,35	0,43	0,45
Salzg. (pau)	12,712	12,265	13,113	13,814	13,898
Temp. (°C)	18,388	20,9	18,331	19,443	16,766
Tiefe (m)	7	7	7	7	7
Datum	30-Jun	30-Jun	30-Jun	01-Jul	01-Jul
Uhrzeit (UTC)	10:42	12:19	21:35	04:34	06:06

Tab. A6: Oberflächenproben während der Seereise Alkor 32 - Sommer 1992

11	14	15	17	18	19	20
54,69	54,60	54,28	54,09	55,46	55,49	57,23
10,46	11,19	11,75	11,02	16,07	16,42	20,00
1,87	2,26	2,30	3,34	7,45	1,78	6,59
< 0,01	1,38	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2,23	4,43	7,05	4,70		0,14	6,93
1,08	6,51	0,90	0,92	3,41	0,99	3,59
< 0,01	1,77	0,69	0,99	5,81	4,29	6,01
2,03			0,71	0,52	< 0,01	2,85
27,51	66,44	30,58	26,71	32,78	24,60	36,84
5,83	< 0,01	5,83	3,89	< 0,01	2,74	3,10
2,03	< 0,01	2,93	2,05	< 0,01	4,23	3,44
0,02	0,01	0,02	0,02			
6,12	6,02	8,78	8,62			
0,13	0,14	0,08	0,01			
0,08	0,11	0,19	0,09			
0,06	0,2	0,2	0,02			
283	276,7	257,1	232,6			
452,59	549,06	264,83	564,38			
66,67	90,5	34,98	92,82			
0,37	0,34	0,21	0,34			
0,32	0,78	0,24	0,96			
13,027	13,892	10,282	10,706	7,43	7,325	7,181
17,874	16,763	19,981	17,36	18,55	18,65	17,684
7	7	7	7	7	7	7
01-Jul	01-Jul	01-Jul	01-Jul	03-Jul	03-Jul	03-Jul
08:20	11:55	17:45	21:20	11:11	12:17	06:06

Tiefenproben während der Seereise Alkor 32 - Sommer 1992

Proben-Nr.	1	3	4	7	8	9
Breite (dez. Grad)	54,50	54,52	54,52	54,81	54,83	54,78
Länge (dez. Grad)	10,26	10,03	10,03	9,98	9,71	10,05
TCE (ng/L)	0,83	4,49	0,40	2,84	4,63	1,76
BDCM (ng/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	0,03
1,1,2-TCE (ng/L)	0,51	2,35	0,76	2,03	2,44	2,26
DECM (ng/L)	0,92	1,68	0,69	2,13	1,52	1,49
1,2-DBE (ng/L)	< 0,01	0,20	0,17	0,14	0,60	< 0,01
PER (ng/L)	4,17	2,46	< 0,01	2,11	2,31	2,76
TBM (ng/L)	22,88	30,90	22,42	41,84	33,78	30,13
1,2,4-TB (ng/L)	5,94	5,74	3,94	10,10	6,05	6,33
1,2,3-TB (ng/L)	2,04	1,72	2,10	1,70	1,98	1,94
Nitrit (umol/L)	0,1	0,24	0,24	0,22	0,01	0,01
Silikat (umol/L)	6,93	23,45	42,73	21,02	4,38	4,85
Ammonium (umol/L)	0,21	0,23	3,65	0,23	0,09	0,05
Nitrat (umol/L)	0,27	0,51	3,37	1,57	0,06	0,05
Phosphat (umol/L)	0,16	0,66	0,87	0,65	0,04	0
Sauerst. (umol/L)	291	153,40	131,10	159,3	178	218,4
Salzge. (psu)	12,71	15,85	19,07	16,55	13,81	13,90
Temp. (°C)	18,39	12,73	7,61	13,32	19,44	16,77
Tiefe (m)	7	14	20	14	7	7
Datum	30-Jun	30-Jun	30-Jun	01-Jul	01-Jul	01-Jul
Uhrzeit (UTC)	10:42	17:00	17:00	01:00	04:34	06:06

Tab. A7: Tiefenproben während der Seereise Alkor 32 - Sommer 1992

10	11	12	13	14	22	23
54,69	54,69	54,60	54,60	54,60	57,30	57,30
10,46	10,46	11,19	11,19	11,19	20,07	20,07
4,21	1,87	3,94	5,60	2,26	0,14	0,58
0,88	< 0,01	0,44	1,43	1,38	< 0,01	< 0,01
1,88	2,23	2,51	3,40	4,43	0,84	0,99
3,50	1,08	3,15	8,32	6,51	0,93	0,34
1,26	< 0,01	0,68	2,78	1,77	< 0,01	< 0,01
2,67	2,03				2,12	2,93
47,51	27,51	47,50	70,04	66,44	16,55	6,26
4,11	5,83	1,92			1,06	
1,24	2,03	1,22			3,44	
0,14	0,02	0,17	0,03	0,01	0,01	0,14
15,35	6,12	23,37	8,62	6,02	13,38	49,24
1,19	0,13	2,43	0,61	0,14	1,69	0,09
3,66	0,08	5,82	0,8	0,11	0	7,62
0,79	0,06	1,05	0,43	0,2	0,5	2,45
208,4	283	173	251,4	276,7	349,4	18,4
26,37	13,03	27,48	16,79	13,89	7,31	9,99
9,75	17,87	8,95	15,51	16,76	4,46	5,31
27	7	24	14	7	50	120
01-Jul	01-Jul	01-Jul	01-Jul	01-Jul	05-Jul	05-Jul
08:20	08:20	11:55	11:55	11:55	10:45	12:10

Korrelationen (Betrag >0,75) LHKW-LHKW - Seereise Alkor 17 - Frühjahr 1991

Ostsee

Trichlorethen	1,1,2-Trichlorethan	-0.774
Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	0.764
Bromdichlormethan	Tetrachlorethen	0.845
1,1,2-Trichlorethan	Dibromchlormethan	0.786
1,1,2-Trichlorethan	Tetrachlorethen	0.827
1,1,2-Trichlorethan	Tribrommethan	0.943
1,1,2-Trichlorethan	1,2-Dichlorbenzen	0.756
1,1,2-Trichlorethan	1,2,4-Trichlorbenzen	-0.942
1,1,2-Trichlorethan	1,2,3-Trichlorbenzen	0.951
Dibromchlormethan	Tribrommethan	0.772
Dibromchlormethan	1,2,3-Trichlorbenzen	0.772
Tetrachlorethen	1,2,4-Trichlorbenzen	-0.856
Tetrachlorethen	1,2,3-Trichlorbenzen	0.788
Tribrommethan	1,2-Dichlorbenzen	0.871
Tribrommethan	1,2,4-Trichlorbenzen	-0.762
Tribrommethan	1,2,3-Trichlorbenzen	0.829
1,2,4-Trichlorbenzen	1,2,3-Trichlorbenzen	-0.944

Beltsee

Trichlorethen	Bromdichlormethan	-0.955
Trichlorethen	Dibromchlormethan	-0.987
Trichlorethen	Tetrachlorethen	-0.915
Trichlorethen	Tribrommethan	-0.852
Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	0.978
Bromdichlormethan	Tetrachlorethen	0.988
1,1,2-Trichlorethan	1,2,4-Trichlorbenzen	0.812
Dibromchlormethan	Tetrachlorethen	0.962
Dibromchlormethan	Tribrommethan	0.805
1,2-Dibromethan	1,2,4-Trichlorbenzen	-0.819
Tribrommethan	1,2-Dichlorbenzen	0.881
Tribrommethan	Hexachlorbutadien	0.791
1,2,4-Trichlorbenzen	1,2,3-Trichlorbenzen	0.921

Nordsee

Trichlorethen	Bromdichlormethan	0.959
Trichlorethen	1,1,2-Trichlorethan	0.957
Trichlorethen	Tetrachlorethen	0.945
Trichlorethen	1,2,4-Trichlorbenzen	0.888
Bromdichlormethan	1,1,2-Trichlorethan	0.994
Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	0.805
Bromdichlormethan	Tetrachlorethen	0.991
Bromdichlormethan	1,2,4-Trichlorbenzen	0.926
1,1,2-Trichlorethan	Dibromchlormethan	0.773
1,1,2-Trichlorethan	Tetrachlorethen	0.990
1,1,2-Trichlorethan	1,2,4-Trichlorbenzen	0.918
Dibromchlormethan	Tetrachlorethen	0.756
1,2-Dibromethan	Tribrommethan	0.893
Tetrachlorethen	1,2,4-Trichlorbenzen	0.959
1,2,4-Trichlorbenzen	Hexachlorbutadien	0.771
1,2,3-Trichlorbenzen	Hexachlorbutadien	0.967

Tab. A8: Korrelationen LHKW-LHKW - Seereise Alkor 17 Frühjahr 1991

Ostsee

Bromdichlormethan	Sauerstoffsättigung	0.921
1,1,2-Trichlorethan	Sauerstoffsättigung	0.788
1,2-Dibromethan	Nitrit	0.943
1,2-Dibromethan	Nitrat	0.862
1,2-Dibromethan	Salinität	-0.804
1,2-Dibromethan	Temperatur	-0.883
Tetrachlorethen	Sauerstoffsättigung	0.933
1,2,4-Trichlorbenzen	pH-Wert	-0.789
1,2,3-Trichlorbenzen	pH-Wert	0.878

Beltsee

Trichlorethen	Nitrit	0.836
Trichlorethen	Salinität	-0.924
Trichlorethen	Temperatur	-0.810
Bromdichlormethan	Salinität	0.915
Bromdichlormethan	Temperatur	0.774
1,1,2-Trichlorethan	Silikat	-0.877
1,1,2-Trichlorethan	Ammonium	-0.933
1,1,2-Trichlorethan	Nitrat	-0.880
1,1,2-Trichlorethan	Phosphat	-0.884
1,1,2-Trichlorethan	Sauerstoffsättigung	0.942
1,1,2-Trichlorethan	Chlorophyll a	-0.951
Dibromchlormethan	Nitrit	-0.761
Dibromchlormethan	Salinität	0.886
1,2-Dibromethan	Silikat	0.900
1,2-Dibromethan	Salinität	0.846
1,2-Dibromethan	Temperatur	0.952
1,2-Dibromethan	pH-Wert	-0.997
1,2-Dibromethan	Chlorophyll a	0.814
Tetrachlorethen	Salinität	0.841
Tribrommethan	Nitrit	-0.981
1,2-Dichlorbenzen	Nitrit	-0.832
1,2-Dichlorbenzen	Ammonium	-0.822
1,2-Dichlorbenzen	Nitrat	-0.943
1,2-Dichlorbenzen	Phosphat	-0.933
1,2-Dichlorbenzen	Sauerstoffsättigung	0.861
1,2,4-Trichlorbenzen	Silikat	-0.952
1,2,4-Trichlorbenzen	Nitrat	-0.823
1,2,4-Trichlorbenzen	Phosphat	-0.849
1,2,4-Trichlorbenzen	Sauerstoffsättigung	0.892
1,2,4-Trichlorbenzen	pH-Wert	0.842
1,2,4-Trichlorbenzen	Chlorophyll a	-0.922
1,2,3-Trichlorbenzen	Silikat	-0.770
Hexachlorbutadien	Nitrit	-0.890

Nordsee

Trichlorethen	Phosphat	0.821
Trichlorethen	Salinität	-0.810
Trichlorethen	Temperatur	0.759
Trichlorethen	pH-Wert	-0.802
Bromdichlormethan	Phosphat	0.885
Bromdichlormethan	Salinität	-0.870
Bromdichlormethan	Sauerstoffsättigung	-0.766
Bromdichlormethan	pH-Wert	-0.902
Bromdichlormethan	Chlorophyll a	0.915
1,1,2-Trichlorethan	Phosphat	0.863
1,1,2-Trichlorethan	Salinität	-0.849
1,1,2-Trichlorethan	pH-Wert	-0.884
1,1,2-Trichlorethan	Chlorophyll a	0.889
Dibromchlormethan	Phosphat	0.768
Dibromchlormethan	Sauerstoffsättigung	-0.813
Dibromchlormethan	pH-Wert	-0.789
1,2-Dibromethan	Nitrit	0.822
Tetrachlorethen	Phosphat	0.924
Tetrachlorethen	Salinität	-0.905
Tetrachlorethen	Temperatur	0.752
Tetrachlorethen	Sauerstoffsättigung	-0.799
Tetrachlorethen	pH-Wert	-0.920
Tetrachlorethen	Chlorophyll a	0.901
1,2,4-Trichlorbenzen	Phosphat	0.977
1,2,4-Trichlorbenzen	Salinität	-0.965
1,2,4-Trichlorbenzen	Temperatur	0.880
1,2,4-Trichlorbenzen	Sauerstoffsättigung	-0.840
1,2,4-Trichlorbenzen	pH-Wert	-0.873
1,2,4-Trichlorbenzen	Chlorophyll a	0.867
1,2,3-Trichlorbenzen	Chlorophyll a	0.881
Hexachlorbutadien	Silikat	0.769
Hexachlorbutadien	Phosphat	0.793
Hexachlorbutadien	Salinität	-0.781
Hexachlorbutadien	Temperatur	0.841
Hexachlorbutadien	Chlorophyll a	0.881

Tab. A9: Korrelationen LHKW-Begleitparameter - Seereise Alkor 17 - Frühjahr 1991

Korrelationen (Betrag >0,6) - Seereise Alkor 32 - Sommer 1992

Trichlorethen (ng/L)	SPM (mg/L)	0.7639
Bromdichlormethan (ng/L)	Dibromchlormethan (ng/L)	0.8392
Bromdichlormethan (ng/L)	Tribrommethan (ng/L)	0.7613
Dibromchlormethan (ng/L)	Tribrommethan (ng/L)	0.9064
1,2-Dibromethan (ng/L)	1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	0.6331
Tetrachlorethen (ng/L)	SPM (mg/L)	0.8724
1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	Salinität (psu)	-0.796
1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	Sauerstoff (umol/L)	0.6528
Temperatur (°C)	Silikat (umol/L)	-0.7149
Temperatur (°C)	Ammonium (umol/L)	-0.6364
Temperatur (°C)	Nitrat (umol/L)	-0.6876
Temperatur (°C)	Phosphat (umol/L)	-0.7208
Nitrit (umol/L)	Silikat (umol/L)	0.708
Nitrit (umol/L)	Sauerstoff (umol/L)	-0.6285
Silikat (umol/L)	Nitrat (umol/L)	0.8028
Silikat (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.8899
Silikat (umol/L)	Sauerstoff (umol/L)	-0.7567
Nitrat (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.9062
Nitrat (umol/L)	Sauerstoff (umol/L)	-0.7063
Nitrat (umol/L)	PON (ug/L)	-0.6326
Phosphat (umol/L)	Sauerstoff (umol/L)	-0.7236
Phosphat (umol/L)	POC (ug/L)	-0.6243
Phosphat (umol/L)	PON (ug/L)	-0.631
POC (ug/L)	PON (ug/L)	0.9839
PON (ug/L)	Chlorophyll a (ug/L)	0.6274

Korrelationen - Oberflächenproben Alkor 32

Trichlorethen (ng/L)	Sauerstoff (umol/L)	-0.8865
Trichlorethen (ng/L)	SPM (mg/L)	0.7752
Trichlorethen (ng/L)	Chlorophyll a (ug/L)	0.6593
Bromdichlormethan (ng/L)	Dibromchlormethan (ng/L)	0.7127
Bromdichlormethan (ng/L)	Tribrommethan (ng/L)	0.6793
Bromdichlormethan (ng/L)	1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	-0.6186
Dibromchlormethan (ng/L)	Tribrommethan (ng/L)	0.8931
1,2-Dibromethan (ng/L)	1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	0.8519
1,2-Dibromethan (ng/L)	Salinität (psu)	-0.8754
Tetrachlorethen (ng/L)	Tribrommethan (ng/L)	0.7609
Tetrachlorethen (ng/L)	Temperatur (°C)	0.6266
Tetrachlorethen (ng/L)	Nitrit (umol/L)	0.6669
Tetrachlorethen (ng/L)	SPM (mg/L)	0.9371
1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	Nitrit (umol/L)	-0.6598
1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	Silikat (umol/L)	-0.9412
1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	Ammonium (umol/L)	-0.6373
1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	Nitrat (umol/L)	-0.779
1,2-Dichlorbenzen (ng/L)	Phosphat (umol/L)	-0.8064
1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	Salinität (psu)	-0.911
1,2,4-Trichlorbenzen (ng/L)	PON (ug/L)	-0.6236
Nitrit (umol/L)	Silikat (umol/L)	0.7461
Nitrit (umol/L)	Ammonium (umol/L)	0.8519
Nitrit (umol/L)	Nitrat (umol/L)	0.93
Nitrit (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.7972
Nitrit (umol/L)	SPM (mg/L)	0.6563
Silikat (umol/L)	Ammonium (umol/L)	0.744
Silikat (umol/L)	Nitrat (umol/L)	0.9048
Silikat (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.9062
Ammonium (umol/L)	Nitrat (umol/L)	0.8986
Ammonium (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.8925
Nitrat (umol/L)	Phosphat (umol/L)	0.9458
Sauerstoff (umol/L)	SPM (mg/L)	-0.6169
POC (ug/L)	PON (ug/L)	0.9873
SPM (mg/L)	Chlorophyll a (ug/L)	0.6494

Tab. A10: Korrelationen - Seereise Alkor 32 - Sommer 1992

		TCR	BDCM	DBCM	1,2-DBE	PER	HCB _{r3}
Konz. Wasser (ng/m ³)							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	6119	48	1267	58	2076	16446
	Sommer	1822	52	365	69	309	10134
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	3142	248	2577	26	3318	13947
	Sommer	1342	81	654	119	160	8757
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	2617	36	287	7	2710	14199
	Sommer	2046	357	2497	622	2392	38665
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	8879	24	63	2	2879	5013
	Sommer	5275	12	2663	5367	1129	31407
Konz. Luft (ng/m ³)							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	46,37	1,92	2,06	1,16	160,83	22,71
	Sommer	60,75	1,60	2,15	1,32	96,21	23,90
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	309,89	2,24	2,09	2,00	499,40	14,80
	Sommer	137,00	2,00	2,46	0,90	123,1	29,4
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	183,57	1,49	1,88	1,51	357,19	20,37
	Sommer	57,81	0,86	2,44	2,24	202,49	29,60
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	6,45	0,02	0,05	0,00	3,03	6,03
	Sommer	5,27	0,01	2,66	5,37	1,13	31,41
		Wind (m/s)	Wassertemperatur (°C)				
Zentrale Nordsee	Frühjahr	10,3	6,4				
	Sommer	11,7	15,6				
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	5,4	7,4				
	Sommer	9,7	16,7				
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	8,6	4,9				
	Sommer	5,4	20,7				
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	6,5	1,7				
	Sommer	6,3	18,0				
		TCR	BDCM	DBCM	1,2-DBE	PER	HCB _{r3}
Henry-Konst.							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	0,167	0,044	0,018	0,006	0,417	0,011
	Sommer	0,251	0,066	0,027	0,009	0,627	0,017
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	0,175	0,046	0,019	0,006	0,437	0,012
	Sommer	0,263	0,070	0,028	0,009	0,658	0,018
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	0,156	0,041	0,017	0,006	0,389	0,011
	Sommer	0,311	0,082	0,034	0,011	0,778	0,021
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	0,134	0,035	0,014	0,005	0,335	0,009
	Sommer	0,278	0,073	0,030	0,010	0,695	0,019
Konzdiff.ng/m ³							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	-5841	-4	-1152	141	-1690	-14424
	Sommer	-1580	-28	-286	81	-156	-8720
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	-1366	-199	-2466	301	-2174	-12688
	Sommer	-821	-52	-567	-21	27	-7098
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	-1437	0	-175	270	-1792	-12256
	Sommer	-1860	-347	-2424	-417	-2132	-37253
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	-8831	-23	-60	-2	-2870	-4345
	Sommer	-5256	-12	-2574	-4815	-1127	-29730
Flüsse ng/m ² *s (< 0, Meer ist Quelle)							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	-0,1663	-0,0001	-0,0292	0,0037	-0,0454	-0,3473
	Sommer	-0,0694	-0,0012	-0,0112	0,0033	-0,0064	-0,3240
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	-0,0117	-0,0016	-0,0187	0,0023	-0,0175	-0,0915
	Sommer	-0,0282	-0,0017	-0,0174	-0,0007	0,0009	-0,2061
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	-0,0296	0,0000	-0,0032	0,0051	-0,0348	-0,2133
	Sommer	-0,0226	-0,0040	-0,0262	-0,0046	-0,0244	-0,3825
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	-0,0990	-0,0002	-0,0006	0,0000	-0,0303	-0,0412
	Sommer	-0,0862	-0,0002	-0,0376	-0,0721	-0,0174	-0,4121
Flüsse (-1)*ng/m ² *h (> 0, Meer ist Quelle)							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	598,68	0,36	105,12	-13,32	163,44	1250,28
	Sommer	249,84	4,32	40,32	-11,88	23,04	1166,40
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	42,12	5,76	67,32	-8,28	63,00	329,40
	Sommer	101,52	6,12	62,64	2,52	-3,24	741,96
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	106,56	0,00	11,52	-18,36	125,28	767,88
	Sommer	81,36	14,40	94,32	16,56	87,84	1377,00
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	356,40	0,72	2,16	0,00	109,08	148,32
	Sommer	310,32	0,72	135,36	259,56	62,64	1483,56
Bilanz t (> 0, Meer ist Quelle)							
Zentrale Nordsee	Frühjahr	162,94	0,10	28,61	-3,63	44,48	340,28
	Sommer	68,00	1,18	10,97	-3,23	6,27	317,45
Südöstl. Nordsee	Frühjahr	0,45	0,06	0,73	-0,09	0,68	3,56
	Sommer	1,10	0,07	0,68	0,03	-0,03	8,01
Südwestl. Ostsee	Frühjahr	4,60	0,00	0,50	-0,79	5,41	33,17
	Sommer	3,51	0,62	4,07	0,72	3,79	59,49
Südöstl. Ostsee	Frühjahr	184,76	0,37	1,12	0,00	56,55	76,89
	Sommer	160,87	0,37	70,17	134,56	32,47	769,08

Tab. A11: LHKW-Konzentrationen, Wassertemperaturen, Windgeschwindigkeiten, temperaturkorrigierte Henry-Konst. und resultierende Flüsse und Bilanzen

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Duinker danke ich für die Möglichkeit die vorliegende Arbeit anzufertigen und für wertvolle Anregungen in Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Schrems danke ich für die Übernahme des Korreferats.

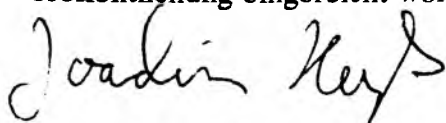
Frau Birgit Quack danke ich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft in dem Projekt, daß von ihr und Herrn Prof. Dr. Duinker in die Wege geleitet worden ist.

Herrn Dr. Uwe Schüßler danke ich für die wertvolle Unterstützung und anregenden Diskussionen. Der PCB-Gruppe gilt mein Dank, besonders Herrn Gert Petrick und Herrn Dr. Detlef Schulz-Bull, für den Gedankenaustausch in analytischen Fragen.

Bei der Spurenmetall-Gruppe möchte ich mich für die Zusammenarbeit während der Seereisen bedanken: Herrn Dr. Joe Schultz-Tokos, Herrn Dr. Kremling, Herrn Peter Streu und Frau Gabi Lippert. Weiterhin gilt mein Dank Frau Heike Kusserow, Herrn Helmuth Thomas, Herrn Arne Körtzinger, Herrn Dirk Sanders und Frau Monika Klein für die Anregungen beim Anfertigen der Arbeit. Auch bei der hilfsbereiten Besatzung des FS "Alkor" bedanke ich mich.

Ebenso bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Abteilung Meereschemie, die mir auf unterschiedlichste Weise bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren.

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. J.C. Duinker - nach Inhalt und Form meine Arbeit ist, daß sie weder ganz, noch zum Teil einer anderen Stelle im Rahmens eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat, veröffentlicht worden ist, oder zur Veröffentlichung eingereicht worden ist.

A handwritten signature in black ink, reading 'Joachim Kuß'. The signature is written in a cursive style with a large initial 'J' and a stylized 'K'.

Joachim Kuß